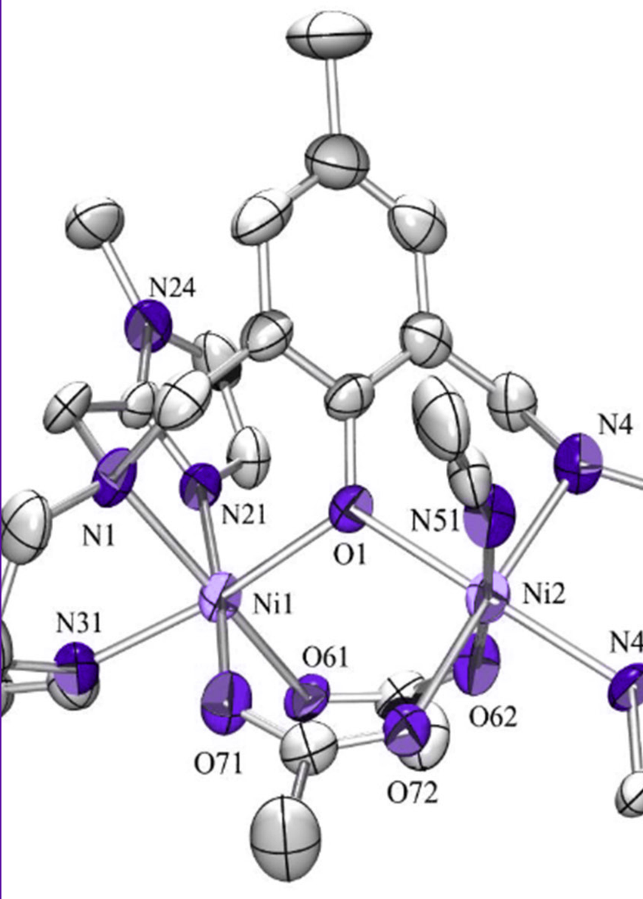
MARCOS AIRES DE BRITO

SÉRIE DIDÁTICA PARA O APOIO À FORMAÇÃO DE PROFESSORES DE QUÍMICA

QUÍMICA

QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

4



Atena Editora

Ano 2023

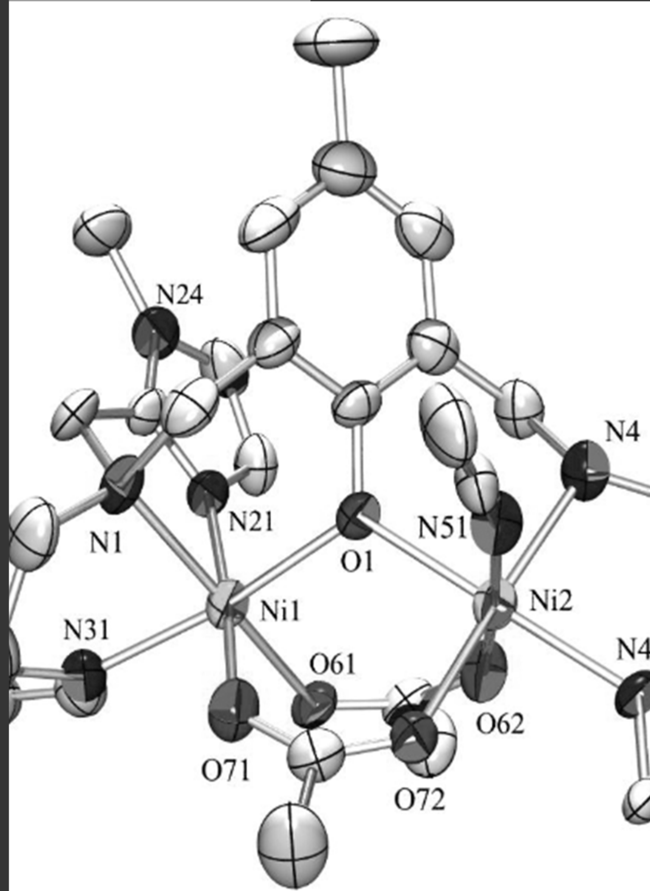
MARCOS AIRES DE BRITO

SÉRIE DIDÁTICA PARA O APOIO À FORMAÇÃO DE PROFESSORES DE QUÍMICA

QUÍMICA

QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

4



Atena Editora

Ano 2023

Editora chefe
Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Editora executiva
Natalia Oliveira
Assistente editorial
Flávia Roberta Barão
Bibliotecária
Janaina Ramos
Projeto gráfico
Camila Alves de Cremo
Ellen Andressa Kubisty
Luiza Alves Batista
Nataly Evilin Gayde
Thamires Camili Gayde
Imagens da capa
Acervo do autor
Edição de arte
Luiza Alves Batista

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA E ENGENHARIAS

Química de coordenação: Série didática para o apoio à formação de professores de química - Volume 4

Diagramação: Ellen Andressa Kubisty
Correção: Maiara Ferreira
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: O autor
Autor: Marcos Aires de Brito

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

B862 Brito, Marcos Aires de
Química de coordenação: Série didática para o apoio à formação de professores de química - Volume 4 / Marcos Aires de Brito. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2023.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-65-258-1778-1
DOI: https://doi.org/10.22533/at.ed.781231108

1. Química. I. Brito, Marcos Aires de. II. Título.
CDD 540

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA E ENGENHARIAS

DECLARAÇÃO DO AUTOR

O autor desta obra: 1. Atesta não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao conteúdo publicado; 2. Declara que participou ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certifica que o texto publicado está completamente isento de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirma a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhece ter informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autoriza a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

Este volume está dividido em duas partes: Parte 1– Fundamentos sobre Compostos de coordenação do tipo clássicos e organometálicos; Parte 2 - Cinética química, parâmetros termodinâmicos de ativação e mecanismos de reações inorgânicas.

Parte 1- Utilizando o modelo da ligação de valência, nós iremos deduzir a *hibridização orbital* do átomo *central*, via simetria molecular que foi apresentada no Volume 3 desta série didática, para geometrias tais como octaédrica, pirâmide de base quadrada, bipirâmide trigonal, quadradas planas e tetraédricas dos compostos de coordenação considerados clássicos.

Do mesmo modo serão utilizados os aspectos de simetria molecular, incluindo a tabela de caracteres, para se deduzir o diagrama qualitativo de orbitais moleculares em complexos octaédricos, pois esses são os mais abundantes entre os *compostos de coordenação* dos metais de transição.

Considerando que já atingimos uma visão tridimensional de moléculas (Volume 3: Simetria molecular), serão deduzidos os diagramas para os orbitais moleculares de complexos com simetria O_h a partir de uma análise detalhada sobre as possibilidades de combinações lineares de orbitais atômicos de mesma simetria, e para tanto utilizaremos o *método das bases fixas* que foi introduzido no referido volume desta série didática.

Para facilitar o acompanhamento das demonstrações realizadas neste texto seria recomendável que se utilize modelos moleculares adquiridos no comércio de livros.

Utilizando as regras de seleção da espectroscopia eletrônica para as transições d-d, junto com os diagramas quantitativos de energias e com o respectivo espectro experimental dos complexos octaédricos dos metais de transição, nós seremos capazes de realizar o cálculo do parâmetro 10 Dq que caracteriza esses complexos.

Parte 2 - Química é uma ciência abstrata, mas experimentalmente concreta e muito dinâmica. Por isso, quando utilizamos diferentes enfoques teóricos, para tentar explicar os dados experimentais sobre os compostos químicos, nós devemos ter em mente que nenhum modelo é definitivo, ou seja, todos os modelos sobre ligações químicas apresentam aproximações em suas formulações teóricas, pois foram concebidos impondo-se determinadas *condições de contorno.*

Do mesmo modo, não seria possível se estabelecer um mecanismo único e definitivo para uma reação química! Apresentamos nesta parte final do livro Química de Coordenação uma discussão inicial sobre cinética química e sobre os parâmetros termodinâmicos de ativação, para apoiar o estudo dos mecanismos clássicos de reações inorgânicas. O estudo dos mecanismos dessas reações

será restrito aos complexos octaédricos dos metais de transição, sendo dividido em duas partes: 1) reações de substituição de ligantes, através dos mecanismos associativos, intertroca, dissociativos, ou de um mecanismo catalisado por base; 2) reações de transferência de elétrons, através dos mecanismos de esfera interna e de esfera externa.

Parte 3- Apresentamos um breve resumo das nossas pesquisas acadêmicas em Química Bioinorgânica.

Marcos Aires de Brito

Considerando nossa Série Didática para o Apoio à Formação de Professores de Química, os estudos sobre as ligações químicas (volume 2) ficaram limitados aos compostos de não metais, cujas ligações químicas foram descritas pela teoria do octeto de Lewis, pela teoria da ligação de valência e pela teoria do orbital molecular para moléculas simples, sendo necessárias novas teorias para o estudo dos compostos de coordenação, que envolvem os meteis de transição.

Serão apresentadas neste volume, as teorias da ligação de valência, do campo cristalino e do orbital molecular, aplicadas aos compostos de coordenação, que envolvem os íons metálicos da série de transição, que normalmente são classificados como clássicos e organometálicos.

Os compostos organometálicos são estudados do ponto de vista da catálise de interesse industrial, enquanto que os compostos de coordenação clássicos são estudados através da teoria da ligação de valência, do campo cristalino e do orbital molecular, e para tanto iremos utilizar aspectos de simetria molecular apresentados e discutidos no volume 3 desta série de livros didáticos.

Apresentamos na Parte 1 deste volume dois apêndices ao texto para você aprofundar os conhecimentos sobre as aplicações da teoria de grupo que interessam a Química, e na Parte 2 vários aspectos sobre Cinética química, sobre os parâmetros termodinâmicos de ativação e mecanismos de reações inorgânicas, enquanto que na parte 3 são enfocados alguns aspectos da Química Bioinorgânica que interessam a modelagem sintética em Química com interesses biológicos quanto ao sitio ativo de metaloenzimas em interações com substratos e seus possíveis mecanismos.

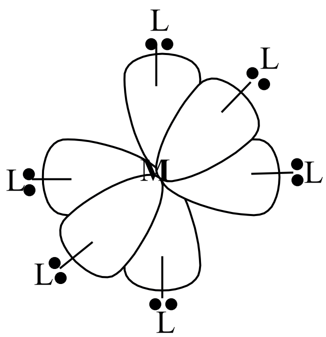
SUMÁRIO

FUNDAMENTOS SOBRE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

1 I COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

1.1 COMPLEXOS CLÁSSICOS E ORGANOMETÁLICOS

Os *compostos de coordenação*, também denominados *complexos*, são formados a partir de *ligações coordenadas* entre um metal ou um íon metálico central da séria dos elementos de transição com ligantes apropriados. A ligação coordenada pode ser considerada como uma interação do tipo ácido-base de Lewis. Assim, complexos são formados pela interação entre os ligantes (que são *bases de Lewis*, pois doam pares de elétrons) e o íon metálico central (que é um *ácido de Lewis*, pois recebe pares de elétrons) através de seus *orbitais híbridos* e vazios, conforme a seguinte representação para um complexo ML_6 octaédrico.



Complexos podem ser mononucleares (apenas um metal central) ou polinucleares, mas neste volume estaremos discutindo principalmente os complexos mononucleares.

Complexos são divididos em clássicos e organometálicos e tanto os *complexos clássicos* (do tipo Werner), quanto os *complexos organometálicos* da série de transição (bloco **d** na tabela periódica dos elementos químicos) são considerados *compostos de coordenação*.

Os *complexos clássicos* são caracterizados por apresentarem o íon metálico da série de transição, em elevado estado de oxidação (nox ≥ 2^+), coordenado a ligantes (os grupos que se ligam ao íon metálico central) do tipo aminas, haletos e óxidos. Por outro lado, nos *complexos organometálicos,* que são caracterizados pela ligação metal – carbono, o íon metálico encontra-se geralmente em baixo estado de oxidação, por exemplo, com nox = 2-, 0, 1+, sendo os ligantes normalmente do tipo CO, CN^-, NO^+, CH_3, C_2H_4 (etileno), $C_5H_5^-$ (ânion ciclopentadienil) e $P(C_6H_5)_3$ (trifenilfosfina). Alguns dos compostos organometálicos são particularmente importantes, pois atuam como catalisadores em processos industriais.

Como já comentamos complexos são caracterizados por ligações coordenadas entre os ligantes e o íon metálico central, mas esta é uma visão da ligação química através da teoria da ligação de valência, existindo outras abordagens tais como da teoria do campo cristalino, da teoria do orbital molecular e do campo ligante que serão apresentadas e discutidas neste volume.

O estudo dos *compostos de coordenação* leva ao entendimento de propriedades tais como o seu potencial redox, suas propriedades magnéticas, eletrônicas (a explicação sobre cor ou a ausência da cor do composto) e estruturais. As bases para a previsão e/ou a explicação de aplicações dos *compostos de coordenação* na área médica, na tecnologia, na Química do dia-a-dia, etc., poderão ser atingidas com este texto, mas trata-se de uma área em constante atualização.

Íons poliatômicos como $[PF_6]^-$, $[NH_4]^+$, $[Na(H_2O)_x]^+$, $[Mg(H_2O)_2]^{2+}$, $[Be(H_20)_4]^{2+}$, $[A1F_6]^{3-}$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, por exemplo, são considerados *complexos* em que o átomo ou íon central está ligado com outros átomos ou grupos de átomos que são os ligantes.

Em um solvente polar, como H_2O, existe atração do tipo íon-dipolo, que provoca uma orientação das moléculas do solvente em volta do íon, produzindo um íon solvatado como $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ = solução incolor e efetivamente formam complexos em solução.

Acompanhe outros exemplos de hidratos: $Fe^{2+}_{(aq)} = [Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (solução verde clara); $Fe^{3+}_{(aq)} = [Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (solução amarela/marrom); $Co^{2+}_{(aq)} = [Co(H_2O)_6]^{2+}$ (solução rosa); $Cr^{3+}_{(aq)} = [Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (solução verde) e avalie as explicações do autor.

Os hidratos sólidos, conforme são adquiridos no comércio de produtos químicos apresentam no rótulo da embalagem, por exemplo, $AlCl_3.6H_2O = [Al(H_2O)_6]Cl_3$, mas devem ser entendidos como complexos. Muitos autores de livros de Química Inorgânica utilizam normalmente o termo *íon complexo* para uma espécie carregada em solução, como $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ e o termo *aducto* para um complexo neutro, por exemplo, $[Co(NH_3)_3(Cl)_3]$. Utilizaremos, indistintamente, neste volume os termos *complexos* ou *compostos de coordenação* e não utilizaremos o termo aducto para os compostos dos íons metálicos da série de transição.

- **Histórico**

Para resgatar a grande importância científica e histórica do trabalho de Alfred Werner para a Química serão reapresentados (ver volume II – Moléculas) a seguir alguns fatos relevantes da sua contribuição, bem como serão apresentados conceitos fundamentais nesta área da Química de Coordenação.

Alfred Werner (1866 – 1919) realizou sínteses e análises químicas de compostos inorgânicos e em 1893 apresentou propostas estruturais inovadoras para os *compostos de coordenação* (**Z. Anarg. Chem**., v. 3, p. 267). Esse cientista recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1913 pelos trabalhos desenvolvidos sobre a ligação dos átomos nas moléculas,

muito antes do desenvolvimento de métodos físicos para a determinação de estruturas dos compostos químicos. Ele propôs e testou a *teoria da ligação coordenada*, através de métodos químicos de análises para os compostos dos metais de transição.

Vamos resgatar alguns dos desafios enfrentados pelos químicos da época de Werner e como esse cientista resolveu os problemas. i) Muitos elementos químicos apresentavam *valências* fixas como Na = 1^+; Cl = 1^-; O = 2^-; ii) Outros elementos apresentavam nox (número de oxidação) variado, como Cu = 1^+, 2^+; Co = 2^+, 3^+; Pt = 2^+, 4^+; iii). Cloretos desses íons metálicos reagem com amônia, o que era surpresa para a época, pois as valências já haviam sido utilizadas, por exemplo, $PtCl_2 + 4\ NH_3 \rightarrow PtCl_2 .\ 4NH_3$.

Alfred Werner destingiu dois tipos de valências: primária, relacionada ao estado de oxidação e secundária, relacionada ao *número de coordenação* (número de ligações coordenadas no complexo). Werner postulou que todos os elementos tendem a satisfazer a ambas as valências e que as valências secundárias seriam dirigidas para posições fixas no espaço.

De acordo com Werner o complexo $CoCl_3.6NH_3$ seria representado conforme a Figura 1, em que 3 íons cloreto (**Cl^-**) ocupam a *valência primária* e 6 moléculas de amônia ocupam a *valência secundária*. Sabemos hoje que os três cloretos funcionam como *contra-íons*, para neutralizar o complexo, ou seja, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, podendo ser substituídos por outros ânions, mas que a integridade química do íon complexo ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$) é mantida em solução.

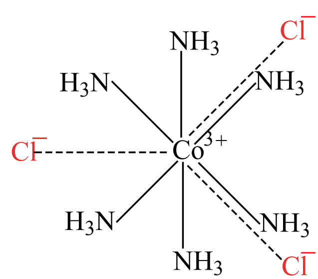


Figura 1 – Representação do complexo $CoCl_3 .\ 6NH_3$, de acordo com a *teoria da ligação coordenada* de Alfred Werner

Werner foi capaz de isolar dois complexos de Pt^{2+}, de fórmula $PtCl_2.2NH_3$, que apresentavam diferentes reações químicas e assim concluiu que não poderiam ter estruturas tetraédricas, devendo apresentar estruturas quadrada plana. Em um tetraedro (com ângulos ≈109°), conforme representado a seguir (Figura 2), as distâncias entre os átomos ou íons, ou grupos de átomos, são idênticas não sendo possível diferenciar entre dois complexos através de reações químicas.

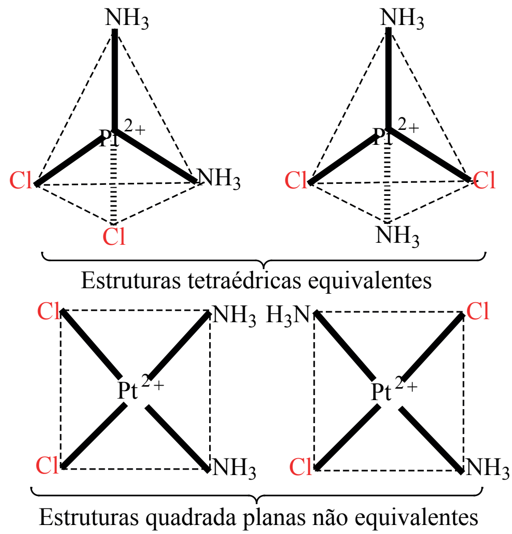


Figura 2 – Representação da coordenação tetraédrica e quadrada plana

A distância entre duas moléculas de amônia (NH_3), na estrutura acima, por exemplo, é igual à distância entre dois íons cloreto (Cl^-), não importando em que posição eles estejam ocupando no tetraedro, mas em um quadrado plano (com ângulos de 90º), a distância entre duas moléculas de amônia, dependendo da posição que ocupem no quadrado plano, é diferente em relação à distância entre dois íons cloreto. Portanto, caso a estrutura destes complexos fosse tetraédrica, não haveria diferença na reatividade dos átomos ligados ao centro de platina (II), o que contrariava os dados experimentais obtidos por Werner. Assim, esse cientista demonstrou que $PtCl_2.2NH_3 = [Pt(NH_3)_2(Cl)_2]$.

Os dois complexos são *isômeros geométricos* (**cis** e **trans**) com estruturas quadrada plana, conforme a representação na Figura 3.

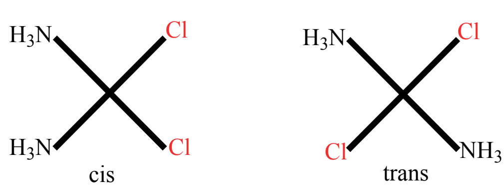


Figura 3 – Representação da estrutura para os isômeros geométricos cis-$[Pt(NH_3)_2(Cl)_2]$ e trans-$[Pt(NH_3)_2(Cl)_2]$

A demonstração mais convincente de que Werner estava correto ocorreu apenas em 1931 com o trabalho de A. A Grinberg (**Helv. Chim. Acta**, v. 14, p. 455). Sabemos, a partir de 1969, através dos trabalhos de B., L. Rosenberg e colaboradores (**Nature**, v. 222, p. 385) que o isômero cis (Figura 3), que se constitui no protótipo da série de compostos cis-

platina, apresenta atividade anticancerígena, podendo se ligar às bases do DNA, enquanto que o isômero trans é inativo contra o câncer.

Os seguintes complexos de cobalto já haviam sido sintetizados e constituíam uma surpresa quanto à valência do cobalto e a diversidade de cores! Note a seguir que dois dos complexos (**3**) e (**4**) apresentam a mesma composição química, mas eles diferem nas cores. (1) $CoCl_3 . 6NH_3$ (amarelo); (2) $CoCl_3 . 5NH_3$ (roxo); (**3**) $CoCl_3 . 4NH_3$ (verde); (**4**) $CoCl_3 . 4NH_3$ (violeta). Werner observou que a reatividade destes complexos frente à solução aquosa de nitrato de prata era diferente, resultando em diferentes quantidades de precipitado de cloreto de prata. Observe que os complexos (**3**) e (**4**) geram a mesma quantidade de cloreto de prata.

(1) $CoCl_3 . 6NH_3$ + excesso de $Ag^+_{(aq)} \rightarrow 3AgCl_{(sólido)}$

(2) $CoCl_3 . 5NH_3$ + excesso de $Ag^+_{(aq)} \rightarrow 2AgCl_{(sólido)}$

(**3**) $CoCl_3 . 4\,NH_3$ + excesso de $Ag^+_{(aq)} \rightarrow 1AgCl_{(sólido)}$

(**4**) $CoCl_3 . 4NH_3$ + excesso de $Ag^+_{(aq)} \rightarrow 1AgCl_{(sólido)}$

Correlacionando o número de moléculas NH_3 no complexo com a quantidade de cloreto de prata precipitado em solução, Werner formulou os complexos coloridos do íon Co^{3+} como sendo $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ = complexo (1), $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ = complexo (2), $[Co(NH_3)_4(Cl)_2]Cl$ = complexos (**3**) e (**4**).

Existem três modos de coordenação, nesta série de complexos do íon Co^{3+}, sendo os complexos (2), (3) e (4) derivados, por reações de substituição, do complexo (1) = $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Por exemplo, o complexo $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ é formado a partir do complexo $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, devido a perda de uma molécula de amônia, que é substituída por um íon cloreto presente como contra-íon em solução. Portanto, para o complexo $CoCl_3.6NH_3$ Werner propôs $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, que em solução se apresenta como $[Co(NH_3)_6]^{3+}_{(aq)} + 3Cl^-_{(aq)}$.

O próximo desafio para Alfred Werner seria propor um modelo para as ligações químicas nos *compostos de coordenação*. Ele assumiu que as seis moléculas de amônia no complexo (1) estariam ligadas de maneira simétrica em relação ao íon Co^{3+}. O arranjo poderia ser hexagonal plana (como no benzeno), prisma trigonal ou octaedral.

Examinando esses arranjos geométricos e relacionando com o número de possíveis isômeros isolados, Werner optou corretamente pela estrutura octaédrica para os complexos coloridos do íon Co^{3+}.

A estrutura octaédrica se encontra representada na Figura 4. Apresentamos nesta figura duas projeções para um octaedro: em (a) a projeção evidencia os vértices do octaedro, que são ocupados pelos ligantes. Nesta projeção existem 2 *ligantes axiais* (L_5 e L_6), que se encontram perpendiculares ao plano formado pelo metal, no centro do octaedro, e os 4 ligantes (L_1, L_2, L_3 e L_4), mas em (b) optamos por projetar o octaedro de modo a evidenciar as suas faces. Note que ambas as projeções são equivalentes, pois podem ser interconvertidas mediante um giro apropriado.

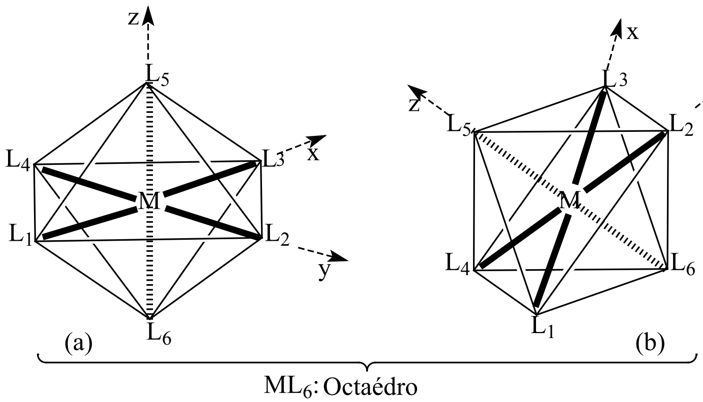


Figura 4 – Representações de um octaedro: (a) projeção evidenciando os vértices; (b) projeção evidenciando as faces

A seguir (Figura 5) se encontram representadas as estruturas para os complexos do íon Co^{3+}, estudados por Alfred Werner. Observe o modo de coordenação das moléculas de amônia e dos íons cloreto para esses 4 complexos. Note que projetamos a estrutura octaédrica do modo usual, que corresponde à projeção (a) na Figura 4. Os contra-íons, nestes complexos são cloretos e se encontram na *segunda esfera de coordenação*, enquanto que os ligantes NH_3 e Cl^- coordenam na *primeira esfera de coordenação* do íon Co^{3+}. Note também que a linguagem utilizada atualmente difere daquela utilizada por Werner, ou seja, não se utiliza mais o conceito de *valência primária* e secundária, mas de primeira e de *segunda esfera de coordenação*.

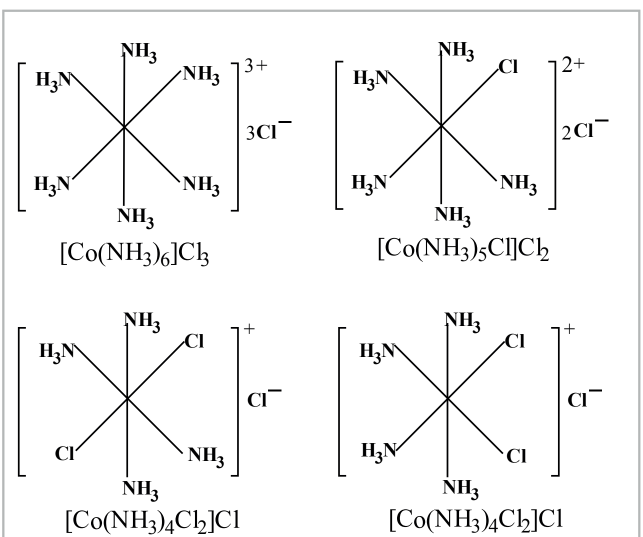
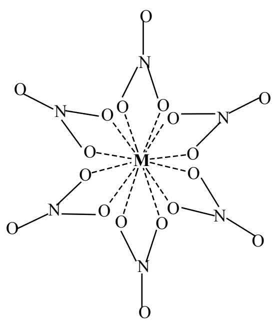


Figura 5 – Representação da estrutura para os complexos $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$; trans-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$; cis-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

Lantanídeos e actinídeos são caracterizados pelo subnível f. Os elementos do bloco f formam compostos de elevados números de coordenação, tendo preferências por ligantes oxigenados. Observe na seguinte representação a coordenação igual a doze, o que indica 12 ligações, ou seja, 12 pares de elétrons para a ligação com o metal central, para dois complexos de íons metálicos de *terras raras*.
Exemplos: $[Ce(NO_3)_6]^{3-} \Rightarrow$ coordenação = 12 (na figura M = Ce^{3+})
$[Th(NO_3)_6]^{2-} \Rightarrow$ coordenação = 12 (na figura M =Th^{4+})



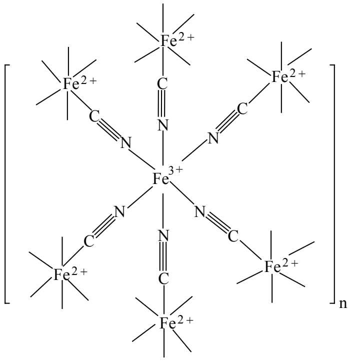
O composto denominado Azul da Prússia ($K[Fe_2(CN)_6]$) foi sintetizado por fabricantes de tintas na antiga Alemanha (≈1704), mas apenas em 1977 a sua estrutura foi resolvida através de dados de difração de raios X em um monocristal do composto. Muitos outros compostos, como o *sal de Zeize* ($K[Pt(C_2H_4)(Cl)_3$), de 1827, que teve a estrutura conhecida somente em 1971, demonstram as dificuldades para o entendimento das ligações químicas nesses compostos.

Por exemplo, o complexo, $[KFe^{2+}Fe^{3+}(CN)_6]$, conhecido inicialmente como *Azul da Prússia* pode ser obtido através das seguintes reações químicas.

$K^+_{(aq)} + Fe^{3+}_{(aq)}$ + $[Fe^{2+}(CN)_6]^{4-}_{(aq)} \rightarrow$ $K[Fe_2(CN)_6]_{(s)}$
(complexo azul escuro)

$K^+_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)}$ + $[Fe^{3+}(CN)_6]^{3-}_{(aq)} \rightarrow$ $K\,[Fe_2(CN)_6]_{(s)}$
(complexo azul escuro)

Estas duas reações foram inicialmente realizadas por químicos fabricantes de tintas na Alemanha antiga. O Azul da Prússia foi descrito em 1724 por J. Woodward, (**Philos. Trans. Roy. Soc**. London, v. *33*, p.15), mas apenas em 1977 A. Ludi e colaboradores concluíram com base em análises de difração de raios X em monocristal que a estrutura do *Azul da Prússia* é idêntica a estrutura do Azul de Turnbull (**Inorg. Chem**., v. 16, p. 2704), conforme a ilustração seguir para a representação da estrutura de $K[Fe_2(CN)_6]_{(s)}$.



Note que a unidade estrutural para cada centro de ferro apresenta coordenação octaédrica dos ligantes CN^-. Note também na representação da estrutura do complexo que se trata de uma *espécie de valência mista* (Fe^{3+}/Fe^{2+}), sendo que cada íon (Fe^{3+} ou Fe^{2+}) está ligado com seis ligantes cianetos.

É interessante observar na representação da estrutura deste complexo de valência mista, que o modo de coordenação do ligante cianeto ocorre através do átomo de carbono ou do átomo de nitrogênio, estando relacionado com o caráter *ácido-base duro e mole* do íon metálico Fe^{2+} ou Fe^{3+}. A classificação sobre *ácidos e bases duros e moles* foi apresentada por R. G. Pearson em 1963 (**J. Am. Chem. Soc.**, v. 85, p. 3533).

1.1.1 - COMPLEXOS CLÁSSICOS

Podemos demonstrar em um tubo de ensaio que através da adição de uma solução aquosa de hidróxido de amônio (que é incolor) em uma solução aquosa de sulfato de cobre (que é azul claro), surge uma solução azul escura.

As cores dessas soluções estão relacionadas com *transições eletrônicas* nos íons complexos em solução aquosa. Note a seguir que desprezamos a participação do íon sulfato, por ser o *contra-íon*, ficando no meio aquoso. Esta reação é de fato um tanto complicada, pois a substituição de moléculas de água na esfera de coordenação do complexo inicial ocorre em etapas, conforme apresentamos a seguir.

$Cu^{2+}_{(aq)} + 4NH_{3\,(aq)} \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}$
(azul claro) (azul escuro)

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_3(NH_3)]^{2+} + H_2O \qquad K_1 = 1{,}66 \times 10^4$$

$$[Cu(H_2O)_3NH_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + H_2O \qquad K_2 = 3{,}16 \times 10^3$$

$$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{2+} + H_2O \qquad K_3 = 8{,}31 \times 10^2$$

$$[Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + H_2O \qquad K_4 = 1{,}51 \times 10^2$$

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4\,H_2O$$

$$\frac{[Cu(NH_3)^{2+}]}{[Cu(H_2O)_4{}^{2+}] \times [NH_3]^4} = K_{total} = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 = 6{,}58 \times 10^{12}$$

Pelo valor da constante de equilíbrio da reação total ($K_{total} = 6{,}58 \times 10^{12}$), conclui-se que a reação é favorável para a formação dos produtos. O complexo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ apresenta estrutura quadrada plana e o complexo de partida ($[Cu(H_2O)_4]^{2+}$), de fato, tem origem no complexo $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ após uma extrema *distorção tetragonal*.

No estado sólido o íon complexo se encontra ligado, por atração eletrostática, ao contra-íon sulfato o que resulta no composto de coordenação $[Cu(NH_3)_4]SO_{4(sólido)}$. Do mesmo modo, podemos evidenciar a formação de outros *compostos de coordenação* em solução aquosa, através da mudança de cor em solução, por exemplo, nas seguintes reações.

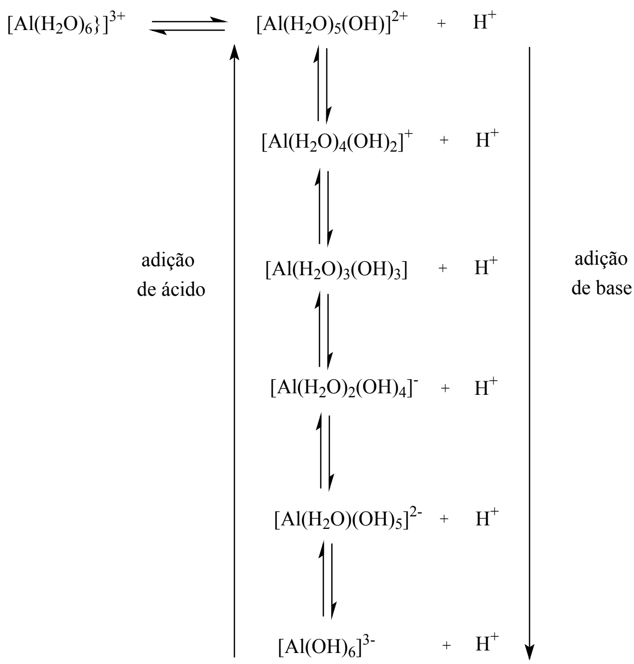
Note que, por simplificação, os complexos $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ e $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, são apresentados a seguir na forma de seus íons hidratados.

$Fe^{2+}_{(aq)}$ + $6CN^-_{(aq)}$ → $[Fe(CN)_6]^{4-}_{(aq)}$
(verde claro) (amarelo)

$Ni^{2+}_{(aq)}$ + $6NH_3$ → $[Ni(NH)_6]^{2+}_{(aq)}$
(verde claro) (azul)

$Fe^{3+}_{(aq)}$ + $6F^-$ → $[Fe(F)_6]^{3-}_{(aq)}$
(avermelhado) (incolor)

Muitos precipitados são dissolvidos, pela formação de complexos solúveis, por exemplo, $AgCl_{(sólido)}$ + $2NH_3$ → $[Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)}$ + $Cl^-_{aq)}$, devido a formação de complexos solúveis. Por outro lado, o complexo $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ perde prótons em solução aquosa, se comportando como *ácido*. Estabelece-se uma série de equilíbrios complicados, originando espécies polinucleares, mas para simplificar a discussão, apresentamos esses equilíbrios da seguinte forma:



Os equilíbrios podem ser deslocados, para um lado ou para o outro da reação, dependendo do pH da solução. Em meio fortemente ácido, no equilíbrio acima, prevalece o complexo $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, mas em meio fortemente básico prevalece o complexo $[Al(OH)_6]^{3-}$. Portanto, quando dissolvemos o sal $AlCl_3.6H_2O_{(sólido)}$ em água esse sal sofre hidrólises, resultando em solução ácida e a maneira de obter este composto seria em solução HCl fortemente ácida. O mesmo ocorre com os sais $FeCl_3.6H_2O$ e $CrCl_3.6H_2O$, que sofrendo hidrólises geram soluções ácidas no meio aquoso.

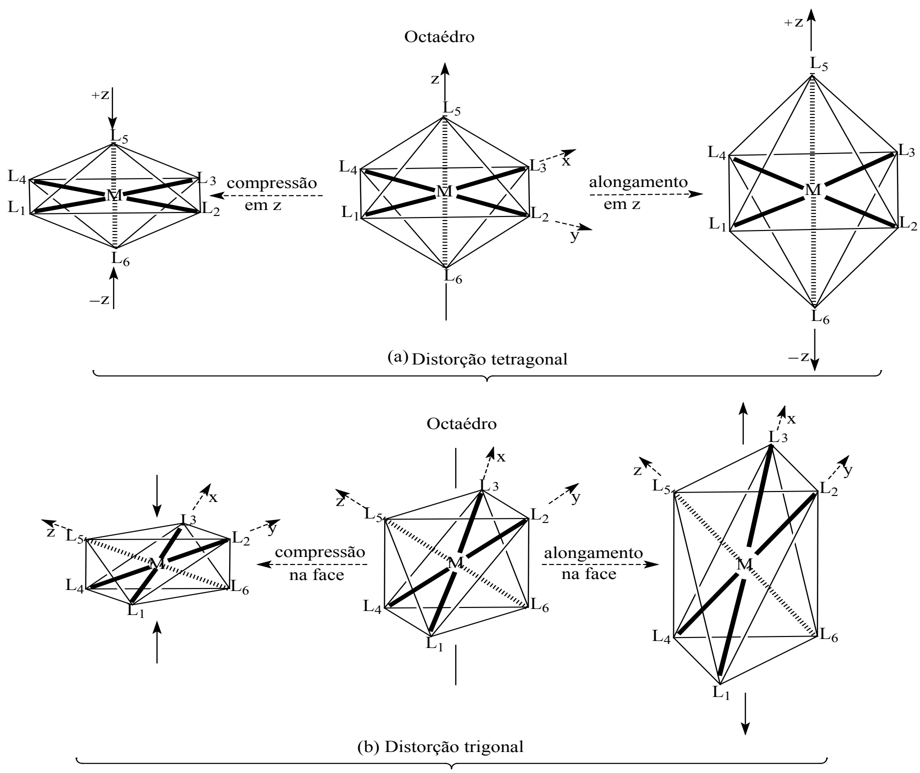
Observe a composição química das seguintes espécies complexas: $[VO]^{2+}$, $[VO(H_2O)_6]^{2+}$, $H[AuCl_4]$, $H_2[SiF_6]$, $[Ag(NH_3)_2]OH$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Ni(NH_3)_4](NO_3)_2$, $[Ni(CO)_4]$, $[Mo(CO)_6]$, etc..

O *número de coordenação* de um complexo corresponde ao número de ligações coordenadas realizadas pelos ligantes ao átomo ou ao íon metálico central e varia normalmente entre 1 até 12, mas para os íons metálicos da série de transição prevalece a tendência para *número de coordenação* 6. O íon vanadila $[VO]^{2+}$ se apresenta como exemplo para *número de coordenação* = 1, ou seja, o ligante oxo (O^{2-}) realiza uma ligação

coordenada.

Por outro lado, a espécie $[VO]^{2+}$ tende a se ligar com outros ligantes para formar, por exemplo, o complexo $[VO(H_2O)_6]^{2+}$, que é hexacoordenado, devido a 6 moléculas de água ligadas a $[VO]^{2+}$. Em geral, os complexos dos íons metálicos típicos da série de transição têm a tendência de formarem seis ligações e estrutura octaédrica, mas em termos estruturais existem outras possibilidades para um complexo ML_6.

Considerando um octaedro regular, podemos prever duas possibilidades de distorções: (a) *Distorção tetragonal* através do alongamento ou da compressão em z, conforme representadas a seguir. Este tipo de distorção se encontra relacionada ao *efeito Jahn-teller* (item 2.2.5). A outra possibilidade de distorção do octaedro está representada em (b) na mesma figura, sendo denominada *distorção trigonal*.



Note que em (b) o octaedro foi projetado para evidenciar as suas *faces*. Sendo cada face formada por três ligantes, por exemplo, L_2, L_3 e L_5, formam uma face que é oposta à face formada por L_1, L_4 e L_6. Através de um alongamento ou de uma compressão nessas duas faces do octaedro, a estrutura passa a ser denominada antiprisma trigonal.

Como vimos, em um complexo o íon metálico se encontra ligado com moléculas

neutras, como NH_3, H_2O, etc., ou com ânions como CN^-, Cl^-, etc., e dependendo do número desses ligantes o composto apresenta *número de coordenação*, que corresponde ao número de ligações s = 1, 2, 3, 4, 5, 6,..., que ocorrem no complexo. Veja, a seguir, exemplos de compostos com coordenação 6 e a respectiva nomenclatura.

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ = Cloreto de hexaamincobalto(III)

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ = Cloreto de cloropentaamincobalto(III)

$[Co(NH_3)_3NO_2Cl_2]$ = Dicloronitrotriamincobalto(III)

$K_4[Fe(CN)_6]$ = Hexacianoferrato(II)de potássio

$K_3[Fe(CN)_6]$ = Hexacianoferrato(III)de potássio

$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ = Trisoxalatoferrato(III)

$[Co(en)_3]^{3+}$ = Trisetilenodiaminacobalto(III)

As regras para a nomenclatura dos *compostos de coordenação* você pode encontrar em **Química Nova**, 7, 9-15 (1984).

Exercício de autoavaliação

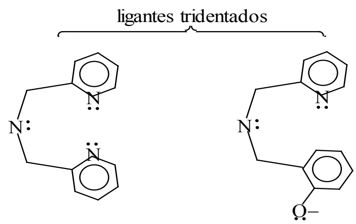
Apresente a nomenclatura para os seguintes complexos:

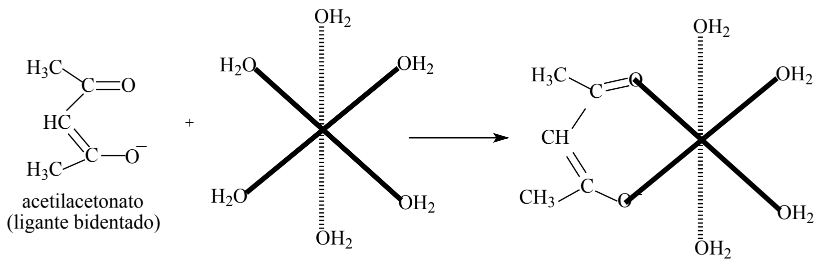
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$;$[Al(H_2O)_6]^{3+}$;$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$;$[Zn(H_2O)_4]^{2+}$;$[Ag(NH_3)_2]^{+}$;
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$;$[Co(NH_3)_6]^{2+}$;$[Co(NH_3)_6]^{3+}$;$[Fe(CN)_6]^{4-}$;$[Fe(F)_6]^{3-}$.

Os ligantes podem apresentar apenas um sítio de ligação, denominados *ligantes monodentados* ou vários sítios de ligação, na mesma molécula, denominados *ligantes polidentados ou quelatos*. Os ligantes NH_3 e H_2O, por exemplo, são monodentados, enquanto que oxalato ($[COO\text{-}COO]^{2-}$) e acetilacetonato, (acac)=$[H_3C\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH_3]^-$ são bidentados.

Outras possibilidades para ligantes, como tridentados, tetradentados, pentadentados, hexadentados, heptadentados, etc., também são possíveis de serem utilizados para sínteses de *compostos de coordenação*, mononucleares ou polinucleares.

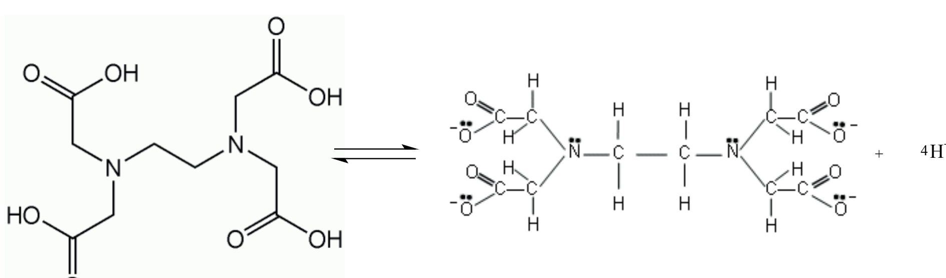
Apresentamos nas próximas figuras a representação da estrutura de dois ligantes tridentados, um exemplo da coordenação de H_2O em um complexo mononuclear octaédrico e a substituição de duas moléculas de água pelo ligante bidentado acetilacetonato.





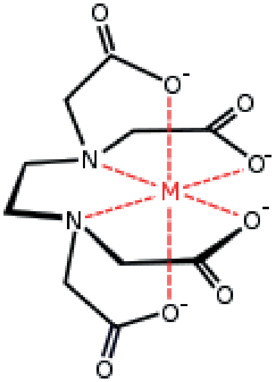
Observe que em uma reação de substituição de ligantes, cada ligante bidentado substitui, na esfera de coordenação do complexo, duas moléculas de água. Consequentemente, pode-se esperar para uma reação de substituição, entre um complexo $M(H_2O)_6$ com 3 ligantes acac, que os produtos seriam $[M(acac)_3]$ + $6H_2O$. Do mesmo modo, utilizando-se ligantes (L) tridentados e sendo que cada ligante poderá substituir 3 moléculas de água (ou outros 3 ligantes monodentados) na esfera de coordenação do complexo $\Rightarrow M(H_2O)_6 + 2L \rightarrow ML_2 + 6\ H_2O$.

O ligante H_4EDTA (Ácido etilenodiamina-N,N,N',N'-tetraacético) perdendo 4 prótons se transforma em $EDTA^{4-}$, podendo atuar como um ligante hexadentado. Note que este ligante é derivado do ligante etilenodiamina (en).

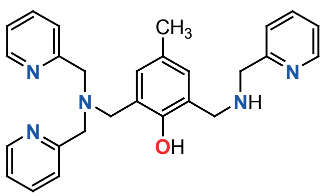


H_4EDTA $EDTA^{4-}$

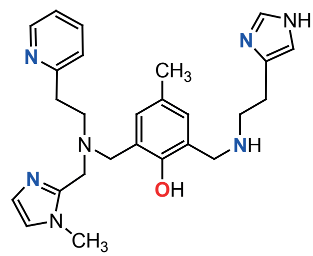
Representamos a seguir um complexo hexacoordenado (6 ligações σ) com o ligante $EDTA^{4-}$. Portanto, a reação entre $[M(H_2O)_6]^n + EDTA^{4-} \rightarrow [M(EDTA)]^n + 6\ H_2O$, onde n= carga do complexo, por exemplo, para M^{2+}, temos $[M(H_2O)_6]^{2+}$ e $[M(EDTA)]^{2-}$.



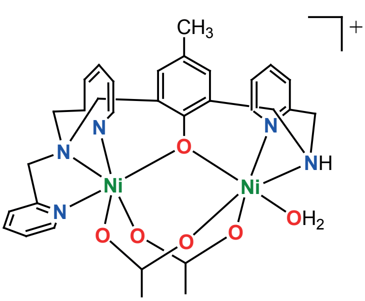
Os seguintes *ligantes binucleantes*, HL1 e HL2 e respectivos *complexos binucleares*, 1 e 2, exemplificam uma relevante contribuição da Química Inorgânica para a solução de questões de interesse biológico (Alessandra Greatti. **Síntese, Caracterização e Reatividade de Novos Complexos Binucleares de Níquel (II) Modelos para Hidrolases**. 2004. 133 f. Tese de Doutorado em Química - Universidade Federal de Santa Catarina) sob a minha orientação.



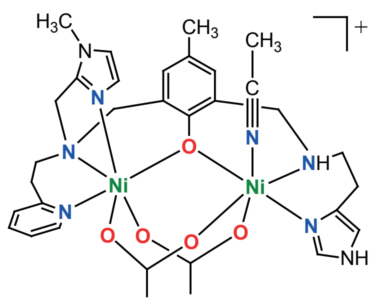
HL1



HL2



$[Ni_2(L1)(OAc)_2(H_2O)]^+$ - 1



$[Ni_2(L2)(OAc)_2(CH_3CN)]^+$ - 2

2) Considerando um octaedro regular, podemos prever duas possibilidades de distorções: (a) *Distorção tetragonal* através do alongamento ou da compressão em z, conforme representadas a seguir. Este tipo de distorção se encontra relacionada ao *efeito Jahn-teller* (item 2.2.5). A outra possibilidade de distorção do octaedro está representada

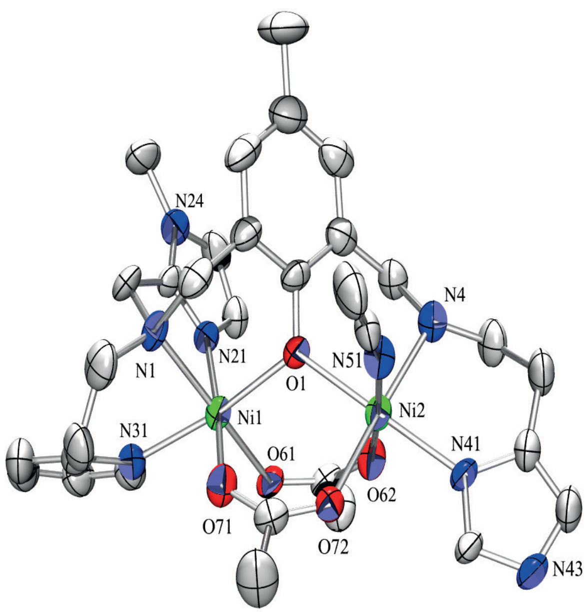
em (b) na mesma figura, sendo denominada *distorção trigonal*.

Os complexos 1 e 2 foram considerados modelos estruturais para *uréase*, uma enzima que catalisa a hidrólise da ureia e contem um *sítio ativo binuclear* com dois íons Ni^{2+}.

O trabalho em Química Bioinorgânica se desenvolve do seguinte modo: 1) o químico planeja, sintetiza e caracteriza complexos que possam apresentar propriedades, tais como espectroscópicas, magnéticas, eletroquímicas, etc., e estruturais, semelhantes às mesmas propriedades em *metaloenzimas naturais* de interesse da sua linha de pesquisa;

Uma vez caracterizados, os análogos sintéticos são submetidos a estudos de reatividade com os substratos processados pela enzima de interesse e se o comportamento for semelhando-te ao da enzima natural, ele seria considerado um modelo sintético para aquela metaloenzima. Portanto, trata-se de um trabalho em etapas, complicado e profundo!

Monocristais desses complexos foram analisados por difração de raios X e através dos dados obtidos foram resolvidas as suas estruturas. Uma visão tridimensional, utilizando o software ORTEP (FARRUGIA, L. J, ***J.* Appl. Crystallog**., v. *30*, p.565, 1997), para a estrutura do complexo 2 pode ser observada a seguir.



No ORTEP do complexo 2 estão representados em verde os dois íons Ni^{2+}, em azul os átomos terminais de nitrogênio do *ligante binucleante* ($L2^{-}$) e de uma molécula de acetonitrila (CH_3CN) coordenada em um dos sítios de Ni^{2+}. Em vermelho, encontra-se representado um oxigênio da ponte m-fenolato da estrutura do ligante que coordena aos dois íons Ni^{2+}.
Os outros átomos em vermelho se referem à coordenação de átomos de oxigênio das *pontes exógenas* μ-acetatos, que foram adicionadas durante o processo de síntese, para completar a coordenação octaédrica em cada sítio de Ni^{2+}. Após a sua caracterização este complexo se apresentou como um análogo sintético para o sítio ativo da enzima uréase.

Exercícios de autoavaliação

1)Apresente exemplos de complexos dos metais de transição com o ligante $EDTA^{4-}$.

2) Apresente o número de coordenação para os seguintes complexos: $Be(H_20)_4]^{2+}$,$[A1F_6]^{3-}$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$,$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_4](NO_3)_2$, $[Co(en)_3]^{3+}$, $[Mn(CO)_4NO]$.

- **Aplicações dos compostos de coordenação**

Destacamos as seguintes utilizações dos *compostos de coordenação clássicos*:

a) Extração de metais

Certos metais, como Ag e Au são complexados na forma oxidada e extraídos de seus minérios pelo íon cianeto, sendo posteriormente reduzidos por zinco metálico.

b) Química Bioinorgânica

Trata-se de uma área, na interface Química – Bioquímica, com o interesse do estudo de metaloenzimas como hemoglobina, vitamina B_{12}, uréases, etc., que são complexos naturais muito complicados. Para o entendimento sobre a estrutura do sitio ativo, de suas propriedades e do modo de ação das metalobiomoléculas, por exemplo, químicos bioinorgânicos preparam e caracterizam *análogos sintéticos* para servirem de *complexos modelos* das metaloenzimas de interesse biológico, conforme o exemplo apresentado. É uma área fascinante, mas complicada, pois em aproximações sucessivas tem-se a pretensão de imitar o sítio ativo de metaloenzimas e de explicar os seus mecanismos de ação!

c) Quimioterapia

O complexo cis-$[Pt(NH_3)_2(Cl)_2]$, caracterizado por Alfred Werner é utilizado como droga anti-tumor.

d) Química Analítica:

- Testes colorimétricos

Como a maioria dos complexos dos metais de transição são coloridos, ligantes

como o-fenantrolina e 2,2'-bipiridina são utilizados para testes do íon Fe^{2+}.

- Titulações complexométricas

O ligante $[EDTA]^{4-}$ é utilizado para a determinação volumétrica de íons tais como Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, etc..

A maioria dos íons dos metais de transição forma aquocomplexos, no meio aquoso, por exemplo: $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$;$[Al(H_2O)_6]^{3+}$;$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$; $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$.

Aminocomplexos são formados através da adição de excesso de amônia às soluções aquosas de íons metálicos, por exemplo:

$[Ag(NH_3)_2]^{+}$;$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$;$[Co(NH_3)_6]^{2+}$;$[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

Alguns metais precipitados na forma de hidróxidos anfóteros e são dissolvidos em meio básico, pois reagem com base formando hidroxocomplexos, por exemplo: $[Pb(OH)_4(H_2O)_2]^{2-}$;$[Sn(OH)_4(H_2O)_2]^{2-}$; $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^{-}$. Ligantes *quelatos* (capazes de fazer duas ou mais ligações), como oxalato ($[C_2O_4]^{2-}$) e etilenodiamina ($en=NH_2CH_2CH_2NH_2$) estabilizam, por exemplo, alguns íons metálicos como Fe^{3+}, Sn^{4+}, Co^{3+} na forma dos seguintes complexos: $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$;$[Sn(C_2O_4)_3]^{2-}$;$[Co(en)_3]^{3+}$.

Atente para o número de ligantes coordenados a cada íon metálico central para os complexos apresentados. Observe que os metais são tipicamente de transição, ou seja, aqueles que apresentam o subnível d incompleto, como Fe^{3+}, Co^{3+} e Ni^{2+}, tendem a formar seis ligações. Portanto, com base em informações da Química Inorgânica, podemos realizar *análises qualitativas* rápidas para a indicação da presença de íons metálicos da série de transição através de evidências da formação de complexos coloridos.

1.1.2 - COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS E CATÁLISE

As ligações químicas nos compostos organometálicos são um tanto complicadas, devendo-se utilizar a **teoria do orbital molecular** para a descrição desses compostos.

Considere, por exemplo, o *sal de Zeize* $K[Pt(C_2H_4)(Cl)_3$, obtido inicialmente em 1827 e cuja estrutura se encontra representada na Figura 6. A estrutura desse complexo foi resolvida em 1971 (**Acta. Cryst**., v. B27, p. 366) em que se constatou uma ligação C=C perpendicular ao plano formado pelo íon Pt^{2+} e os 3 íons Cl^{-}. A ligação da molécula de etileno pode ser considerada como uma doação s (frontal) do sistema p para os orbitais híbridos dsp^2 do íon Pt^{2+}.

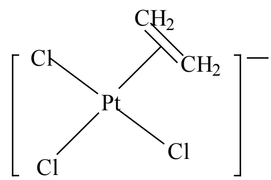


Figura 6 – Representação da estrutura do complexo $[Pt(C_2H_4)(Cl)_3]^-$

Este complexo foi sintetizado através da seguinte reação entre um complexo clássico e etileno que é um composto tipicamente orgânico.

$$[PtCl_4]^{2-}_{(aq)} + C_2H_{4(gás)} \rightarrow [Pt(C_2H_4)Cl_3]^-_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Entretanto, o nosso enfoque sobre compostos organometálicos estará focado nas propriedades catalíticas de interesse industrial dos complexos dos metais de transição.

O primeiro composto organometálico do bloco **d** foi preparado por W. C. Zeise, conforme representado acima, seguido por Frankland **(**1852) e depois por Ludwig Mond, Carls Langer e Friedrich Quinke (1890) que prepararam o composto $Ni(CO)_4$.

Ferroceno ($[Fe(C_5H_5)_2]$), que foi preparado em 1951 por T. J. Kealy, e P. L. Pauson (**Nature** v. 168, p. 1039) é o protótipo da série dos organometálicos e teve a sua estrutura proposta a partir da análise do espectro de infravermelho e depois confirmada pela técnica de difração de raios X em monocristal, como um composto do "tipo sanduíche".

Embora se conheçam organometálicos dos *elementos de transição interna* (bloco **f**), esses são mais raros e assim os exemplos aqui apresentados serão de complexos organometálicos dos elementos de transição (bloco **d)**.

Os metais de transição apresentam o subnível n**d** incompleto, podendo atingir através de ligações químicas com ligantes apropriados normalmente 18 elétrons de valência em complexos clássicos.

Por outro lado, os c*omplexos organometálicos* apresentam uma tendência, quando se consideram os elétrons do metal somados aos elétrons dos ligantes envolvidos nas ligações químicas, de atingirem 16 ou 18 elétrons no complexo. Em geral os *complexos organometálicos* utilizados em catálise apresentam 16 elétrons, o que é necessário para a interação com os reagentes durante a reação e posterior regeneração.

1.1.2.1 - COMPLEXOS COM 16 E 18 ELÉTRONS

A seguir serão apresentados alguns exemplos de *complexos organometálicos* do bloco **d**, com 16 e 18 elétrons, que utilizam os ligantes CO, NO^+, CN^-, $C_5H_5^-$ (ânion ciclopentadienil) e $PØ_3$, (trifenilfosfina) mas existem exceções como $[Co(C_5H_5)_2]$ com 19 elétrons e $[Ni_2(C_5H_5)_3]$ com 17 elétrons. Apresentamos na Figura 7 a estrutura desses

ligantes, evidenciando o número de elétrons disponíveis para a ligação química em complexos dos metais de transição.

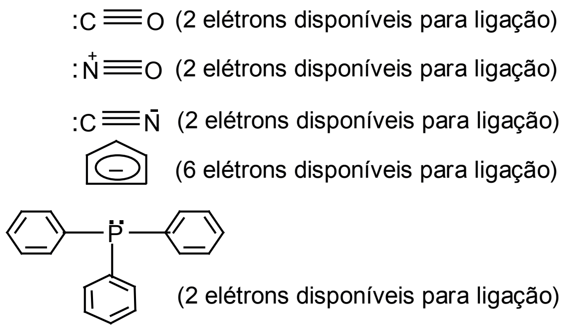


Figura 7 – Representação da estrutura dos ligantes CO, NO^+, CN^-, $C_5H_5^-$ e $PØ_3$

- **Contando elétrons em Complexos Organometálicos**: exemplos

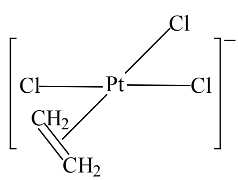
$[PtCl_3(C_2H_4)]^-$: Complexo de carga -1 ⇒ $1Pt^{2+}$ = 8 elétrons

Complexo de Zeize

$3Cl^-$ = 6 elétrons

$1C_2H_4$ = <u>2 elétrons</u>

16 elétrons



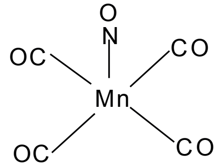
$[Mn(CO)_4NO]$: Complexo neutro e sendo NO^+ ⇒ Mn^- :[Ar] $3d^64s^2$

$1Mn^-$ = 8 elétrons

4CO = 8 elétrons

$1NO^+$= <u>2 elétrons</u>

18 elétrons

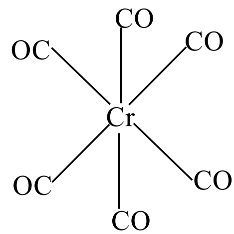


$[Cr(CO)_6]$: Complexo neutro ⇒

1Cr = 6 elétrons

6 CO = <u>12 elétrons</u>

18 elétrons



$[Fe(C_5H_5)_2]$ = *ferroceno*, um composto "tipo sanduíche"

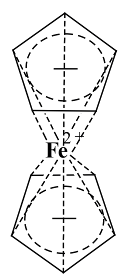
Complexo neutro e sendo $2C_5H_5^-$ ⇒

Fe^{2+}: [Ar] $3d^6$

$1Fe^{2+}$ = 6 elétrons

$2C_5H_5^-$ = 12 elétrons

18 elétrons



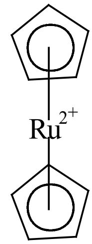
$[Ru(C_5H_5)_2]$ = *rutenoceno*, um composto "tipo sanduíche"

Complexo neutro e sendo $2C_5H_5^-$ ⇒ Ru^{2+}: [Ar] $4d^6$

$1Ru^{2+}$ = 6 elétrons

$2C_5H_5^-$ = 12 elétrons

18 elétrons

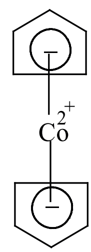


$[Co(C_5H_5)_2]$ = *cobaltoceno*, um composto "tipo sanduíche"

Complexo neutro e sendo $2C_5H_5^-$ ⇒ Co^{2+} = 7 elétrons

$2C_5H_5^-$=<u>12 elétrons</u>

19 elétrons



Trans- $[Ir(CO)(Cl)(PÆ_3)_2]$ = *complexo de Vaska*: Complexo neutro e sendo $1Cl^-$ ⇒ Ir^+: [Xe] $4f^{14}5d^7 4s^1$

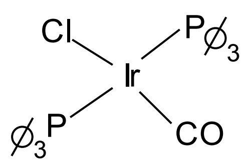
$1Ir^+$ = 8 elétrons

$1Cl^-$ = 2 elétrons

1CO = 2 elétrons

2 $PÆ_3$ = <u>4 elétrons</u>

16 elétrons



$[Rh(PÆ_3)_2(H)(CO)(C_2H_4)]$: Complexo neutro e sendo $1H^-$ ⇒ Rh^+: [Kr] $4d^8$

Rh^+ = 8 elétrons

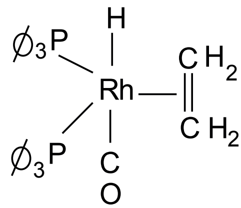
$2PÆ_3$ = 4 elétrons

1CO = 2 elétrons

$1C_2H_4$ = 2 elétrons π

1H = <u>2 elétrons</u>

18 elétrons



[Rh(Cl)(PÆ$_3$)$_3$] = *catalisador de Wilkinson*

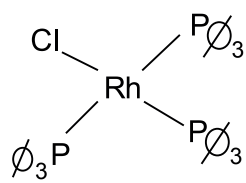
Complexo neutro e sendo 1Cl$^-$ ⇒ Rh$^+$: [Kr] 4d^8

1Rh$^+$ = 8 elétrons

1Cl$^-$ = 2 elétrons

3 PÆ$_3$ = <u>6 elétrons</u>

16 elétrons



[Rh(CO)(H)(PÆ$_3$)$_3$]: Complexo neutro e sendo 1H$^-$⇒ Rh$^+$: [Kr] 4d^8

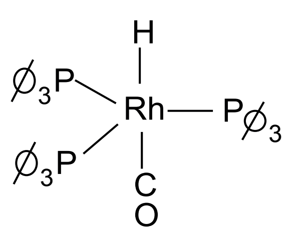
1Rh$^+$ = 8 elétrons

1H = 2 elétrons

1CO = 2 elétrons

3 PÆ$_3$ = <u>6 elétrons</u>

18 elétrons



1.1.2.2 - OBTENÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

$2Pb \quad + \quad 4C_2H_5Cl_{(liq)} \quad \rightarrow \quad Pb(C_2H_5)_{4(liq)} + \quad PbCl_4$

(tetraetilchumbo)

$Mg + C_2H_5Br \rightarrow C_2H_5MgBr$ (*reagente de Grignard*)

$2C_5H_5Na + FeCl_2 \rightarrow Fe(C_5H_5)_2$ (*ferroceno*)

$2C_5H_5MgBr + FeCl_2 \rightarrow Fe(C_5H_5)_2$ (*ferroceno*)

$K_2[PtCl_4)_{(aq)} + C_2H_{4(gás)} \rightarrow K[(C_2H_4)Pt(Cl)_3]$ (*sal de Zeise*)

1.1.2.3 - REAÇÕES COM COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS

$[Ir^{+}(CO)(Cl)(PØ_3)_2] + HCl \rightarrow [Ir^{3+}(CO)(Cl)(PØ_3)_2(H)(Cl)]$

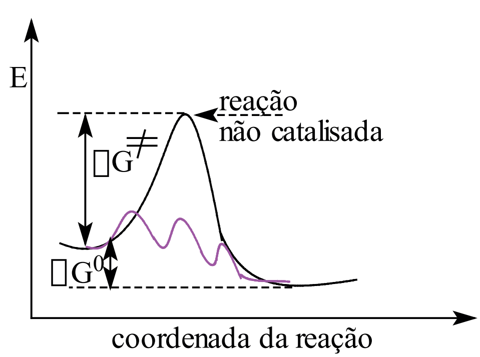
$[Ir^{+}(CO)(Cl)(PØ_3)_2]$ + alceno $\rightarrow [Ir^{+}(CO)(Cl)(PØ_3)_2(R_2CCR_2)]$

$2[Co^{2+}(CN)_5]^{2-} + CH_3I \rightarrow [Co^{3+}(CN)_5(CH_3)]^{3-} + [Co^{3+}(CN)_5(I)]^{3-}$

1.1.2.4 - CATÁLISE COM COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS

Os *parâmetros termodinâmicos de ativação, que* são determinados experimentalmente, através do estudo da reação em várias temperaturas, mas esse assunto será mais bem abordado na Parte 2 deste volume.

A seguir se encontra uma representação do perfil da variação da energia, para uma reação não catalisada e para a mesma reação catalisada, em função do progresso da reação. O progresso da reação é normalmente expresso pela *coordenada da reação*. Na seguinte representação, o termo ΔGº se refere à variação da *energia livre de* Gibbs (um parâmetro termodinâmico), no estado padrão e o termo ΔG≠ se refere à variação da *energia livre de ativação* (um parâmetro cinético).



Em uma reação catalisada $\Delta G^{\neq}$ fica diminuída, o que faz aumentar a velocidade da reação, mas ΔG^{o} fica inalterada, pois G é uma *função de estado*, ou seja, depende apenas do estado inicial e final da reação. ΔG^{o} está relacionada com a constante de equilíbrio, K, sendo $\Delta G^{o} = - RT \ln K = - 2,303RT \log K$ e $\Delta G^{\neq}$ está relacionada com a *constante de velocidade* da reação, sendo influenciada por um catalisador.

Portanto, reações termodinamicamente desfavoráveis ($\Delta G^{o} > 0$) não podem tornar-se favoráveis ($\Delta G^{o} < 0$) na presença de um catalisador. Impurezas reativas com o catalisador atrapalham o ciclo catalítico e em catálise homogênea o catalisador e os reagentes se encontram em solução, na mesma fase.

A função de um catalisador positivo, ou seja, que acelera a reação (para distinguir do termo catalisador negativo ou inibidor, que retarda a velocidade da reação) é a de aumentar a velocidade da reação através de caminhos que diminuem a *energia livre de ativação* ($G^{\neq}$). Entretanto, um catalisador não pode tornar viável um processo termodinamicamente inviável, pois ΔG ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) é uma função de estado.

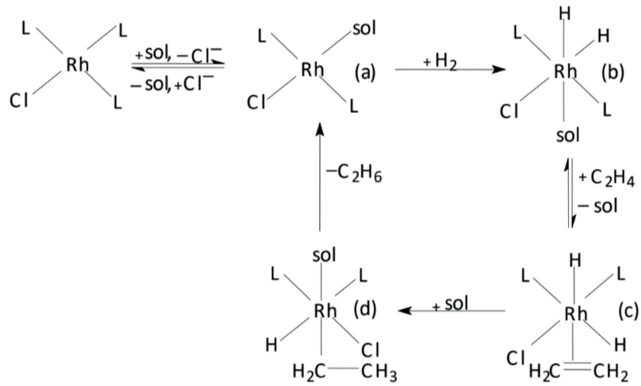
Um catalisador não altera a *constante de equilíbrio* (K) do sistema, mas afeta a *constante de velocidade* (k), pois abaixa a barreira de ativação. Na expressão anterior, ΔH = variação da entalpia da reação, estando relacionado com a quebra e a formação de ligações químicas; T = temperatura (em graus kelvin) do experimento; ΔS = variação da entropia da reação, estando relacionado com o grau de desordem do sistema.

Devemos discutir velocidades de reação em termos de $\Delta G^{\neq}$ (variação da *energia livre de ativação*) em que $\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$. O termo $\Delta H^{\neq}$ = variação da entalpia de ativação e $\Delta S^{\neq}$ = variação da entropia de ativação. A *entalpia de ativação* e a *entropia de ativação* são parâmetros relacionados com a formação ou a quebra de ligações químicas e ao grau de desordem, respectivamente, no *estado de transição* de uma reação química, mas este assunto será explorado na Parte 2 deste volume.

Vários cientistas já ganharam o Prêmio Nobel de Química pelas suas contribuições na área de compostos organometálicos empregados em processos industriais, tais como Karl Ziegler e Giulio Natta que dividiram o Prêmio Nobel de Química de 1963 pelas suas descobertas no campo da Química e tecnologia de polímeros. Ernest Otto Ficher e Geoffrey Wilkinson dividiram o Prêmio Nobel de Química de 1973, pelos seus trabalhos pioneiros, realizados de maneira independentes, em compostos organometálicos especialmente nos compostos “tipo sanduíche”.

- **Hidrogenação de Olefinas**

Mesmo considerando que a reação seja exotérmica ($\Delta H = -32,7$ Kcal.mol^{-1}), etileno (C_2H_4) praticamente não reage com hidrogênio (H_2) a 25°C sem a presença de um catalisador. Pode-se utilizar o *catalisador de Wilkinson* ($[Rh(Cl)(PØ_3)_3]$), para a hidrogenação do etileno conforme a seguinte representação para um ciclo catalítico:



O catalisador em solução sofre a substituição de um ligante L = trifenilfosfina por uma molécula do solvente, fracamente ligada, que ao final do ciclo será substituída por L, para regenerar o catalisador. São duas as principais etapas da reação: *adição oxidativa* e *eliminação redutiva*.

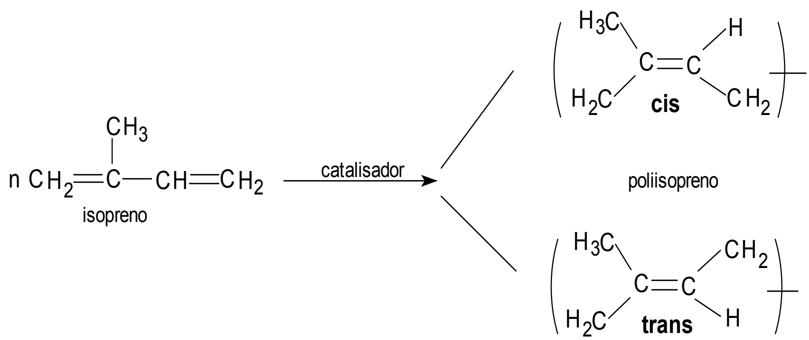
Exercício de autoavaliação: localize no ciclo catalítico para a hidrogenação de olefinas, as etapas de adição oxidativa e de eliminação redutiva.

O *catalisador de Wilkinson* funciona na hidrogenação de vários alcenos, com pressões de hidrogênio ≤ 1 atm. Observe no ciclo catalítico que a adição de H_2 ocorreu em posição cis (grupos idênticos, do mesmo lado), portanto trata-se de uma síntese estereoespecífica.

- **Polimerização de Olefinas**

A *polimerização de olefinas*, para a obtenção de fibras, resinas ou de plásticos é um processo termodinamicamente viável, entretanto a olefina deve ser ativada. Para a obtenção de polímeros pode ser utilizado o *catalisador de Ziegler-Natta* = ($TiCl_5$ + $Al(C_2H_6)_3$).

Isopreno (2-metil-1,3-butadieno) pode ser polimerizado, sob a ação do *catalisador de Ziegler-Natta*, a poliisopreno, que é um polímero que apresenta propriedades semelhantes às da borracha natural.



A borracha natural, obtida do *látex da seringueira*, é um polímero em que predomina a forma *cis* do poliisopreno, enquanto que outras plantas produzem a forma *trans* (grupos idênticos em posições opostas) de poliisopreno, que é menos elástica e mais dura. No esquema de síntese apresentado acima, prevalece a forma trans de poliisopreno, o que indica a especificidade do *catalisador de Ziegler-Natta*.
Polietileno de cadeia linear é sintetizado, a partir do etileno, em condições consideradas brandas, isto é, temperatura < 60ºC e pressão ≈ 1 a 300 psi (psi = pound per square inch = libra por polegada quadrada, onde 1 psi ≈ 14,5 atm) sob a ação do *catalisador de Ziegler-Natta*, sendo cristalino e mais denso quando comparado ao polietileno obtido na síntese sem catalisador (200ºC a 500ºC e pressões ≈ 1500 psi), que apresenta ramificações na cadeia principal.
Polietileno de baixa densidade é utilizado em sacos para lixo e coberturas para fios e cabos. Polietileno de alta densidade é um polímero utilizado em embalagens para água e refrigerantes, pratos, copos descartáveis etc. Portanto, a obtenção do polietileno de cadeia linear indica que a reação catalisada, além de ser mais limpa, conduz a um produto específico.

$$nCH_2{=}CH_2 \xrightarrow{\text{catalisador}} (CH_2CH_2)_n$$

etileno — polietileno de cadeia linear

A seguir se encontram outras reações de interesse industrial, em que os catalisadores são *complexos organometálicos*.

- **Oxidação de Olefinas**

Utiliza-se o *catalisador de Wacker* ($PdCl_4^{2-} + H_2O + CuCl_2$), para a obtenção de aldeídos ou de cetonas.

$$CH_2CH_2 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{\text{catalisador}} CH_3CHO \text{ (acetaldeído)}$$

Etapas:

1. Formação do produto:

$$C_2H_4 + PdCl_4^{2-} + H_2O \rightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl + 2Cl^-$$

2. Regeneração do catalisador:

$$Pd + 2CuCl_2 + 2Cl^- \rightarrow PdCl_4^{2-} + 2CuCl$$

3. Regeneração do co-catalisador:

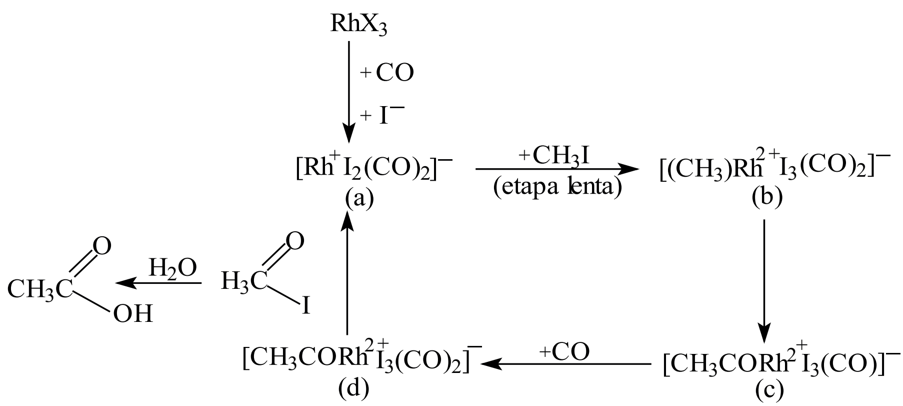
$$2CuCl + 2HCl + 1/2O_2 \quad \rightarrow \quad 2CuCl_2 + H_2O$$

- **Síntese de ácido acético concentrado: o processo Monsanto**

O processo aeróbico, utilizando-se bactérias para produzir vinagre (ácido acético diluído, com concentração ≈ 4% ≈ 0,7 mol.L^{-1}), a partir de solução aquosa de etanol não se aplica à produção de ácido acético concentrado. O *processo Monsanto* de produção de ácido acético concentrado, que está representado a seguir, utiliza um catalisador de ródio na *carbonilação do metanol,* com elevada eficiência.

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{[RhI_2(CO)_2]^-} CH_3COOH$$

O principal ciclo catalítico no processo está ilustrado a seguir.



O *processo Monsanto* apresenta as seguintes etapas:

a. = 16 elétrons → (b) = 18 elétrons: *Adição oxidativa* de iodo metano;

b. → (c): inserção por *migração de CO*, gerando um complexo acil de 16 elétrons;

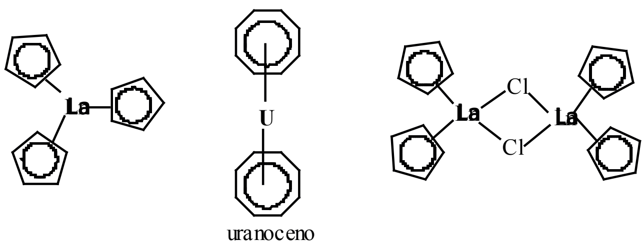
c. → (d) Com a *coordenação de CO*, restaura o complexo de 18 elétrons $[CH_3CORh^{2+}I_3(CO)_2]^-$;

d. *Eliminação redutiva* de iodeto de acila, que sofrerá *hidrólise* para a formação de ácido acético, regenerando HI e o complexo catalisador $[Rh^+I_2(CO)_2]^-$.

Foi demonstrado experimentalmente que iodeto é o melhor ânion para catalisar o processo, pois I^- é considerada uma base macia para coordenar com Rh^+ que é um ácido mole, enquanto que iodometano é um bom oxidante para a etapa de *adição oxidativa* sobre o complexo precursor. O ácido HI é bastante efetivo para reagir com metanol, $CH_3OH + HI \rightarrow CH_3I + H_2O$, portanto, a reação final catalisada pelo complexo para a formação de ácido acético concentrado corresponde a *carbonilação do metanol*.

- **Exercício proposto**

Lantanídeos e actinídeos também formam compostos organometálicos. Uranoceno, por exemplo é um *complexo do tipo sanduíche*, sendo paramagnético e forma cristais verdes. Considerando que cada ânion $C_8H_8^{2-}$contribui com 10 elétrons para a ligação química, determine o número total de elétrons de valência para cada complexo.



2 | TEORIAS SOBRE LIGAÇÕES QUÍMICAS EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

As ligações químicas nos compostos de coordenação dos metais de transição serão discutidas por 3 diferentes teorias: a) a teoria da ligação de valência que utiliza orbitais hibridizados no átomo central, para explicar as possíveis formas geométricas (linear, trigonal plana, tetraédrica, quadrada plana, etc.) do composto e suas propriedades magnéticas, sendo uma teoria tipicamente covalente; b) a teoria do campo cristalino, que é adequada para explicar a estabilidade dos complexos, o fenômeno das cores, o magnetismo e as formas geométricas em uma visão simples, sendo uma teoria tipicamente iônica; c) teoria do orbital molecular.

Quando se quer ter uma visão mais detalhada sobre os compostos de coordenação dos metais de transição e também sobre todos os compostos químicos, devemos utilizar o enfoque da teoria do orbital molecular, que é um modelo covalente. Nesse caso, quando comparamos com a teoria da ligação de valência e do campo cristalino ganhamos em detalhes na discussão, mas entramos em uma área de maior sofisticação para o entendimento das ligações químicas.

Quando se misturam parâmetros cristalino-moleculares temos a teoria do campo ligante, que de fato é uma extensão da teoria do orbital molecular.

2.1 TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA

Os compostos de coordenação são estudados neste enfoque teórico através de uma interação do tipo ácido-base de Lewis em que o ácido, que é o metal ou íon central, participa da ligação química disponibilizando orbitais hibridizados e vazios, enquanto que os ligantes são as bases de Lewis, conforme a Figura 7 para um complexo ML_6 octaédrico.

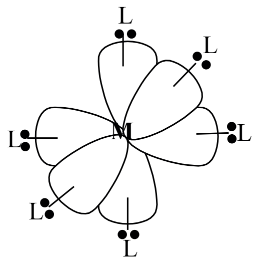
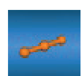
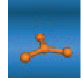
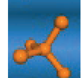
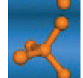
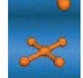
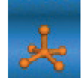
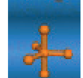
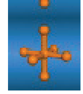


Figura 7 – Representação das ligações químicas em um complexo ML_6 octaédrico

Os seguintes exemplos em que n = número de ligações s em volta do átomo ou do íon central, ilustram a correlação entre a hibridização do átomo ou íon central e a forma geométrica da molécula.

Tipo	Orbitais utilizados	*n*	Orientação	Forma	Exemplos
sp	s, p_x	2	Linear		**Hg**Cl_2, [**Cu**$^I(CN)_2]^-$
sp²	s, $p_{x,y}$	3	Trigonal plana		**Hg**I_3^-, **Cd**Cl_3^-
sp³	s, $p_{x,y,z}$	4	Tetraédrica		**Hg**I_4^-
d³s	s, $d_{xy,xz,yz}$	4	Tetraédrica		**Cr**O_4^{2-}, **Mn**O_4^-
dsp²	s, $p_{x,y}$, $d_{x^2-y^2}$	4	Quadrada plana		[**Ni**$^{II}(CN)_4]^{2-}$, [**Pt**$^{II}Cl_4]^{2-}$
dsp³	s, $p_{x,y,z}$, $d_{x^2-y^2}$	5	Pirâmide quadrada		**Sb**$(C_6HC_5)_5$, **Ni**$(PR_3)_2Br_3$
dsp³	s, $p_{x,y,z}$, d_{z^2}	5	Bipirâmide trigonal		**Sb**Cl_5, [**Fe**$^0(CO)_5]^0$
d²sp³	s, $p_{x,y,z}$,$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}	6	Octaédrica		[**Mn**$^{III}Cl_6]^{3-}$, [**Fe**$^{III}(CN)_6]^{3-}$

Exercícios de autoavaliação: demonstre a hibridização do átomo central para os exemplos de complexos apresentados na tabela anterior.

A teoria da ligação de valência foi inicialmente aplicada por Heitler e London (1927)

para a molécula de hidrogênio, conforme já comentamos no volume II, mas depois Slater e Pauling (1931) estenderam o modelo para moléculas mais complexas.

Quando estamos interessados em aspectos qualitativos sobre a ligação química, podemos utilizar argumentos de simetria molecular. Portanto, quando tratamos de problemas como a construção de orbitais híbridos, de orbitais moleculares ou quando precisamos determinar o desdobramento de orbitais do subnível d, sob a ação de um campo eletrostático (teoria do campo cristalino), ou quando necessitamos analisar o espectro vibracional de moléculas podemos utilizar a teoria de grupo aplicada a Química para realizar essas tarefas.
Através da utilização das tabelas de caracteres podemos escolher um conjunto de funções normalizadas, que podem ser orbitais atômicos ou as coordenadas internas de uma molécula para fazer combinações lineares de modo que essas combinações formem bases para as representações irredutíveis do grupo de ponto da molécula. Assim o problema se torna interessante para o químico, pois desenvolvemos a capacidade tridimensional de “enxergar moléculas”.

De acordo com a *Teoria da Ligação de Valência*, L. C. Pauling (***The Nature of the Chemical Bond.*** Cornell University Press, Ithaca, 1960) correlacionou a forma geométrica de um composto com o tipo de orbital hibrido do átomo central envolvido nas ligações químicas. A teoria também consegue explicar as propriedades magnéticas (paramagnetismo, que indica elétrons desemparelhados ou diamagnetismo, que indica elétrons emparelhados), mas não explica as cores dos compostos. A cor, ou a ausência de cor, de um composto será explicada depois, através da teoria do campo cristalino e da teoria do orbital molecular.

Lembre-se que os *compostos de coordenação* são formados por uma interação do tipo ácido-base de Lewis em que o ácido, como metal ou íon central, participa da ligação química disponibilizando orbitais vazios e hibridizados para serem ocupados pelos ligantes, conforme os exemplos apresentados a seguir.

Complexo		3d					4s	4p			4d					Híbrido	Geometria
$[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	····	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				**sp^3d^2**	Octaédrica
$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$	····	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						**d^2sp^3**	Octaédrica
$[Fe^{III}F_6]^{3-}$	····	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				**sp^3d^2**	Octaédrica
$[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$	····	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						**d^2sp^3**	Octaédrica
$[Fe^{0}(CO)_5]^{0}$	····	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						**dsp^3**	Bipirâmide trigonal
$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	····	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				**sp^3d^2**	Octaédrica
$[Co^{II}(NO_2)_6]^{4-}$	····	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑					**d^2sp^3**	Octaédrica
$[Co^{III}F_6]^{3-}$	····	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				**sp^3d^2**	Octaédrica
$[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$	····	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						**d^2sp^3**	Octaédrica
$[Ni^{II}Cl_4]^{2-}$	····	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						**sp^3**	Tetraédrica
$[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$	····	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓							**dsp^2**	Quadrada plana
$[Ni^{0}(CO)_4]^{0}$	····	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						**sp^3**	Tetraédrica

Exercícios de autoavaliação: identifique na série de complexos, apresentados na tabela anterior, quais são *paramagnéticos,* quais são *diamagnéticos* e tente explicar as diferenças magnéticas.

2.1.2 - HIBRIDIZAÇÕES DE ORBITAIS ATÔMICOS E A TLV

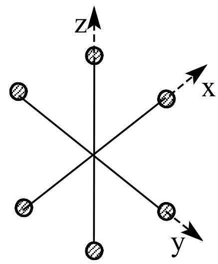
Utilizando aspectos de simetria molecular e o modelo de Pauling para ligações s, podemos idealizar as possibilidades de estrutura em complexos com números de coordenação, por exemplo, 6, 5, 4, etc. e prever a *hibridização orbital* do átomo central para geometrias tais como: (a) octaédrica; (b) pirâmide de base quadrada; (c) bipirâmide trigonal; (d) quadrada plana; (e) tetraédrica.

Devemos chamar a sua atenção que a **teoria da ligação de valência** se aplica a qualquer molécula, ou seja, como já exemplificadas no livro II – Moléculas, ou seja, ela aplica também aos compostos de não metais, não sendo exclusiva para os *compostos de coordenação*.

As possibilidades para *hibridizações orbitais*, que serão apresentadas a seguir, foram deduzidas pelo *método das bases fixas*, a partir da *teoria de grupo* aplicada a Química e para acompanhar as análises seria bom você utilizar modelos moleculares. Considere as seguintes possibilidades de coordenações em que se impõe uma ou mais possibilidades de estruturas:

***Número de coordenação* 6**: estrutura octaédrica.

- **Estrutura octaédrica** (grupo de ponto O_h): possibilidades de hibridizações ⇒ **sp^3d^2 ou d^2sp^3.** Exemplos: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ e $[Fe(CN)_6]^{4-}$.



Como exemplo da aplicação do modelo das bases fixas para a dedução das possibilidades de hibridizações do átomo central em uma estrutura octaédrica, considere a seguinte base vetorial utilizada na análise e a dedução apresentada na Figura 8.

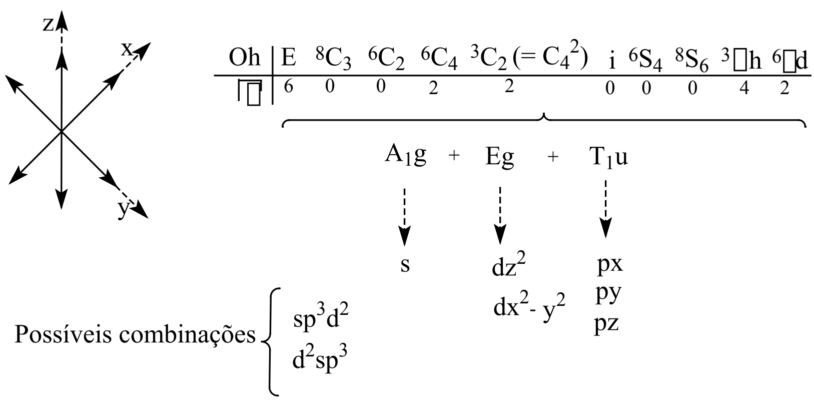


Figura 8 – Representação da base vetorial e a dedução para as possíveis hibridizações do átomo central em um complexo de simetria octaédrica

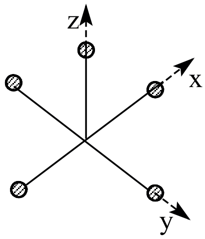
Em termos de simetria, não existe diferença entre sp^3d^2 (considerado complexo de esfera externa) e d^2sp^3 (considerado complexo de esfera interna).

Exercício de autoavaliação: utilizando a tabela de caracteres do grupo de ponto O_h confira as simetrias (A_1g, Eg e T_1u) deduzidas a partir da base vetorial escolhida para uma geometria octaédrica.

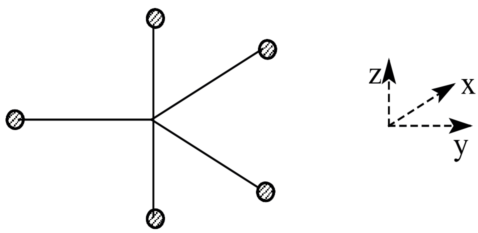
***Número de coordenação* 5**: Estrutura pirâmide de base quadrada ou estrutura bipirâmide trigonal.

Essas possibilidades ocorrem geralmente em intermediários de reações de substituição em complexos octaédricos (livro V). Exemplo: $[Mn(CO)_4(NO)]$. Para se escolher qual entre as possibilidades de hibridização do átomo central é necessário se considerar a estrutura eletrônica do metal e as propriedades (estruturais e magnéticas) do complexo, a partir de informações experimentais.

- **Estrutura pirâmide de base quadrada:** possibilidades de hibridizações ⇒ **dsp^3 ou sd^4 ou spd^3 ou sd^2p^2 ou pd^4 ou p^3d^2.**

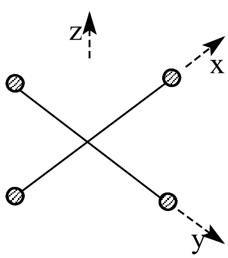


- **Estrutura bipirâmide trigonal**: possibilidades de hibridizações ⇒ **dsp^3 ou d^3sp**. Exemplos: $[Fe(CO)_5]$, $[Cu(terpiridil)(Cl)_2]$, $MoCl_5$.



***Número de coordenação* 4**: Estrutura quadrada plana ou estrutura tetraédrica (Td)

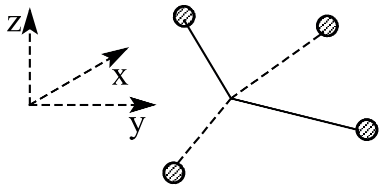
- **Estrutura quadrada plana**: possibilidades de hibridizações ⇒ **dsp^2 ou d^2p^2**. Exemplos: $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Au(Cl)_4]^-$, $[Pt(Cl)_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$.



Os complexos $[Ni(CN)_4]^{2-}$ e $[Au(Cl)_4]^-$ são diamagnéticos, com estruturas quadrado - planares, com hibridização dsp^2, o que resulta em um orbital vazio e não hibridizado no subnível p.

Exercício de autoavaliação: demonstre, pela teoria da ligação de valência, a formação das ligações químicas nos compostos $[Ni(CN)_4]^{2-}$ e $[Au(Cl)_4]^-$.

- **Estrutura tetraédrica** (Td): possibilidades de hibridizações ⇒: **sp^3 ou sd^3**. Exemplos: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Ni(Cl)_4]^{2-}$, MnO_4^-, MnO_4^{2-}, CrO_4^{2-}



Como exemplo da aplicação do modelo das bases fixas para a dedução das possibilidades de hibridizações do átomo central em uma estrutura tetraédrica, considere a base vetorial utilizada na análise e a dedução apresentada na Figura 9.

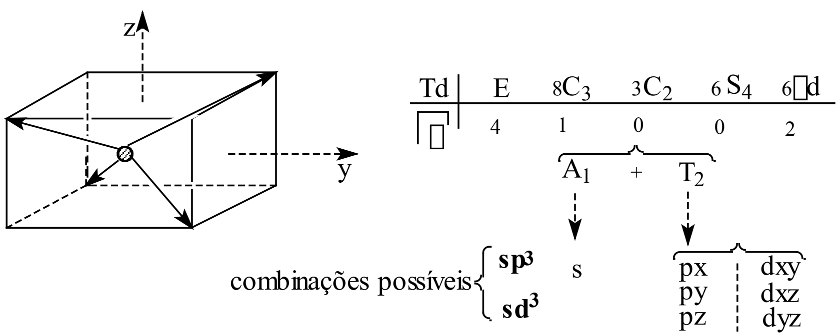


Figura 9 - Representação da base vetorial e a dedução para as possíveis hibridizações do átomo central em um complexo de simetria tetraédrica

Nos óxidos metálicos, com estrutura T_d, em que os grupos óxidos fazem ligações coordenadas, o metal de transição participa com orbitais híbridos sd^3 vazios.

Exercício de autoavaliação: demonstre, pela teoria da ligação de valência, a formação das ligações químicas nos compostos $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Ni(Cl)_4]^{2-}$, MnO_4^-, MnO_4^{2-}e CrO_4^{2-}.

- **Exercícios propostos**

1. Uma solução aquosa de permanganato de potássio tem cor violeta intensa, enquanto que uma solução aquosa de cromato de potássio tem cor amarela. Os respectivos íons apresentam *transições eletrônicas* de transferência de carga que originam essas cores. Conclua com base na teoria da ligação de valência, qual seria a hibridização e a estrutura química de cada íon em solução (linear, tetraédrica, quadrado - planar, pirâmide trigonal?).
2. Utilizando a tabela de caracteres do grupo de ponto T_d, confira as simetrias (A_1 e T_2) deduzidas a partir da base vetorial escolhida para uma geometria tetraédrica.
3. Demonstre, pela teoria da ligação de valência, a formação das ligações químicas nos compostos $[Zn(CN)_4]^{2-}$ e $[Ni(Cl)_4]^{2-}$.
4. Demonstre, pelo método apresentado, as possibilidades de hibridizações

orbitais para as seguintes estruturas: pirâmide de base quadrada; bipirâmide trigonal; quadrada plana.

5. Comente sobre a afirmação “em termos de simetria, não existe diferença entre”: a) sp^3d^2 ou d^2sp^3; b) entre dsp^3 ou sd^4 ou spd^3 ou sd^2p^2 ou pd^4 ou p^3d^2; c) dsp^3 ou d^3sp; d) dsp^2 ou d^2p^2; e) sp^3 ou sd^3.

2.1 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

A teoria do campo cristalino foi desenvolvida inicialmente para o estudo de estruturas cristalinas de sólidos iônicos. Para calcular o efeito da carga de um íon fixo sobre os íons vizinhos é necessário conhecer a geometria das cargas em torno de cada íon. Por exemplo, NaCl que apresenta um sistema cristalino cúbico e considerando o íon Na^+ como referência, existem seis íons Cl^- em volta de cada íon Na^+. Assim, considerando uma geometria octaédrica, por exemplo, podemos desprezar a influência dos íons vizinhos mais distantes e focar a atenção em volta dos íons mais próximos.

A teoria do campo cristalino é um modelo mecânico quântico para a interpretação das propriedades magnéticas, estruturais e eletrônicas (cor ou ausência de cor) dos complexos dos metais de transição. Esta teoria foi desenvolvida por Hans Bethe em 1929 (**Ann. Physik**, v. 3, p. 135), mas em 1932 J. H. Van Vleck (**Phys. Rev**, v. 41, p. 208) estendeu o modelo e criou a teoria do campo ligante que admite a mistura de orbitais dos ligantes com os orbitais atômicos do íon metálico central, como será estudada em 2.3.

De acordo com Van Vleck as ligações em um complexo seriam formadas a partir de interações eletrostáticas entre o íon metálico central, considerado positivo (n+) e os ligantes considerados negativos (n-), conforme a representação apresentada na Figura 10 para um complexo octaédrico. Hans Bethe ganhou o Prêmio Nobel de Física de 1967 pela sua contribuição sobre a teoria de reações nucleares, principalmente em relação à produção de energia em estrelas.

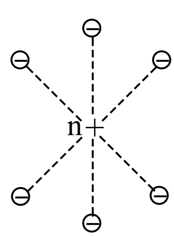


Figura 10 – Representação das interações eletrostáticas em um complexo octaédrico de acordo com a teoria do campo cristalino

A teoria do campo cristalino não considera o enlace entre os orbitais dos ligantes e do metal, sendo uma teoria eletrostática. De acordo com esta teoria, para a formação do

complexo, os ligantes (que se mantém unidos ao metal por forças coulômbicas) irão exercer um campo de força sobre os orbitais do subnível **d** do metal e em função da distribuição espacial desses orbitais, ocorrerá uma separação energética. Essa separação energética, entre os orbitais do metal, no complexo dependerá do campo cristalino do ligante e de parâmetros magnéticos do metal. Portanto, a teoria do campo cristalino é bem melhor aplicada para complexos com ligantes polares ou iônicos.

A seguir serão apresentados os fundamentos da teoria do campo cristalino e também serão apresentados dados experimentais que suportam o modelo do campo cristalino para as ligações químicas nos complexos octaédricos, tetraédricos e quadrado planares dos metais de transição.

Os complexos $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ e $[Fe(CN)_6]^{4-}$, por exemplo, apresentam cor verde azulada e amarela pouco intensas, respectivamente. Como explicar a origem da cor nestes complexos octaédricos do íon Fe^{2+}? De acordo com argumentos da teoria do campo cristalino, as cores dos complexos estão relacionadas com *transições eletrônicas* que ocorrem entre os níveis internos de energia dos orbitais **d** do metal (transições d–d), pois nos complexos (devido à ação dos ligantes) esses níveis se tornam separados como discutiremos no próximo item.

Entretanto, surgem complexos dos metais de transição com cores muito intensas e nesses casos a origem da cor será explicada através de bandas de transferência de carga, utilizando-se argumentos da teoria do orbital molecular e do campo ligante**.**

2.2.1 - COMPLEXOS OCTAÉDRICOS DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

Os elementos da série de transição são caracterizados pelos orbitais do subnivel d (d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$ e dz^2) incompletos. Considere a distribuição espacial dos orbitais 3**d**, conforme a Figura 11.

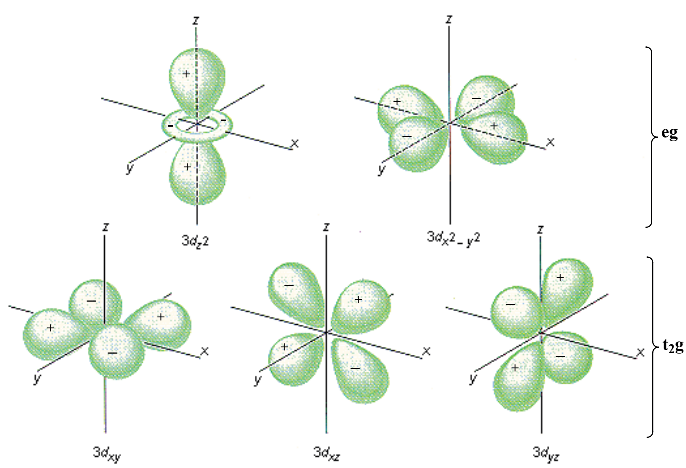
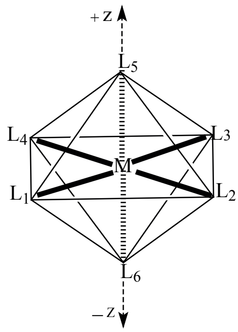


Figura 11 – Projeção espacial dos orbitais do subnível 3**d.** Positivo e negativo se referem ao sinal da função de onda e não tem significado físico

Pretendemos estudar o efeito da aproximação de seis ligantes negativos (L_1, L_2, L_3, L_4, L_5 e L_6) sobre a energia dos orbitais 3**d** do metal de modo a resultar em um complexo com estrutura octaédrica, conforme a seguinte representação estrutural para um complexo ML_6.



Considere, especificamente, a distribuição espacial dos orbitais 3$\mathbf{dz^2}$ e 3$\mathbf{d_{x^2-y^2}}$ (de simetria $\mathbf{e_g}$ na Figura 12) e note que esses orbitais juntos, apontam para os vértices de um octaedro. Consulte em uma tabela de caracteres, para o *grupo de ponto* O_h, e confira a representação $\mathbf{t_{2g}}$ (d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}) e $\mathbf{e_g}$ (dz^2 e $d_{x^2-y^2}$) para os orbitais do subnível **d.**

Atente para a Figura 12 e deduza que as interações frontais dos orbitais $\mathbf{e_g}$ com os 6 ligantes para formar um complexo octaédrico são de natureza s, ou seja, frontais..

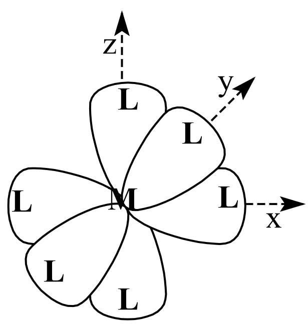


Figura 12. Representação de interações σ (frontais) em um complexo ml_6, entre os orbitais $3dz^2$ e $3d_{x^2-y^2}$, de simetria $\mathbf{e_g}$, com 6 ligantes posicionados nos vértices de um octaedro

Esse conjunto de orbitais $\mathbf{e_g}$ (dz^2 e $d_{x^2-y^2}$), que apontam diretamente para os vértices do octaedro onde se encontram posicionas os 6 ligantes, se diferencia energeticamente do conjunto de orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}, (de simetria t_{2g}), pois os três orbitais t_{2g} apontam entre os vértices do octaedro. Utilize modelos moleculares para uma melhor visualização dessas representações.

Assim, devido à presença dos ligantes (que são considerados cargas pontuais negativas), os orbitais $\mathbf{e_g}$ aumentam de energia, mas os orbitais $\mathbf{t_{2g}}$ que se encontram entre os ligantes e formam ligações **π**, diminuem de energia conforme a representação na Figura

13.

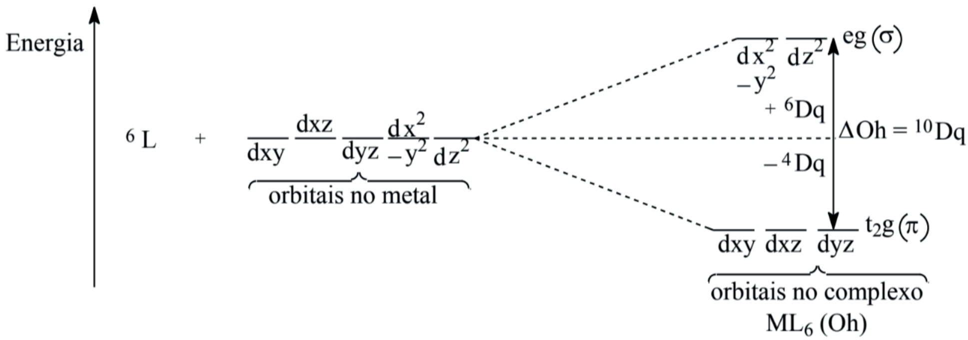


Figura 13 – Ação do campo cristalino de 6 ligantes sobre a energia dos orbitais **d** do metal e a formação de um complexo ml_6 octaédrico

Note que antes da formação do complexo, todos os cinco orbitais **d** do metal são de mesma energia (considerados *degenerados*), mas após a formação do complexo octaédrico os orbitais $3dz^2$ e $3d_{x^2-y^2}$ irão se diferenciar energeticamente do conjunto de orbitais $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$, conforme a Figura 14.

Portanto, com a formação do complexo octaédrico os orbitais inicialmente de mesma energia, no subnível **d** do metal, sofrem uma separação energética, igual a 10 Dq, ou D_{oh} do complexo devido ao campo eletrostático exercido pelos ligantes. 10 Dq é uma unidade espectroscópica de energia que equivale a separação entre -4Dq e +6Dq, conforme a Figura 14.

De acordo com a teoria do campo cristalino, pela formação do complexo octaédrico, deve haver uma redistribuição dos elétrons no metal. Cada elétron do metal alocado em orbital $\boldsymbol{t_{2g}}$ do complexo octaédrico irá estabilizar o complexo em – 4Dq e cada elétron do metal que ocupar orbital $\boldsymbol{e_g}$ irá desestabilizar o complexo em + 6Dq.

Observe novamente, na Figura 14, que a diferença de energia entre os níveis $\mathbf{t_{2g}}$ e $\mathbf{e_g}$ = 10 Dq. Podemos calcular a EECC (*Energia de Estabilização do Campo Cristalino*) para os complexos octaédricos em função da configuração eletrônica do íon metálico central e do campo eletrostático exercido pelos ligantes no complexo, conforme os exemplos apresentados na Figura 14.

EECC é um parâmetro que indica uma estabilização extra, isto é, além da estabilização promovida pelas ligações iônicas no complexo e devido à redistribuição dos elétrons nos níveis t_{2g} e e_g do complexo, o conjunto ganha essa estabilidade extra.

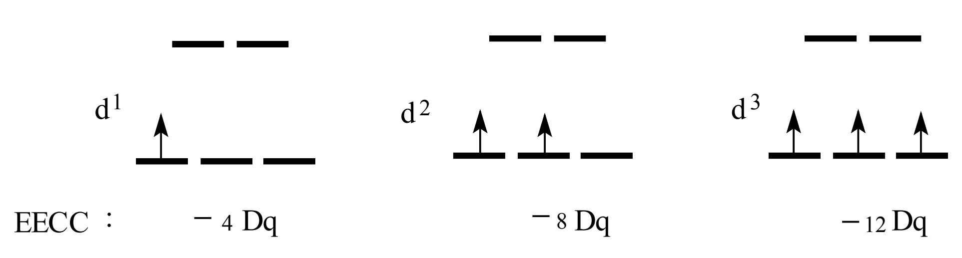


Figura 14 – Energia de estabilização do campo cristalino para sistemas d^1, d^2 e d^3 em complexos O_h

Podemos prever a formação de complexos octaédricos estáveis para os sistemas d^1, d^2 e d^3, mas a partir de 4 elétrons temos duas opções: (i) o quarto elétron não segue a primeira regra de Hund e entra em orbital $\mathbf{t_{2g}}$ ou (ii) o quarto elétron segue a primeira regra de Hund, entra em orbital $\mathbf{e_g}$ mas contribui para desestabilizar o complexo, conforme a Figura 15. Relembre que a *primeira regra de Hund* (volume I) estabelece um "máximo de elétrons desemparelhados" para o estado de menor energia (estado fundamental) no composto.

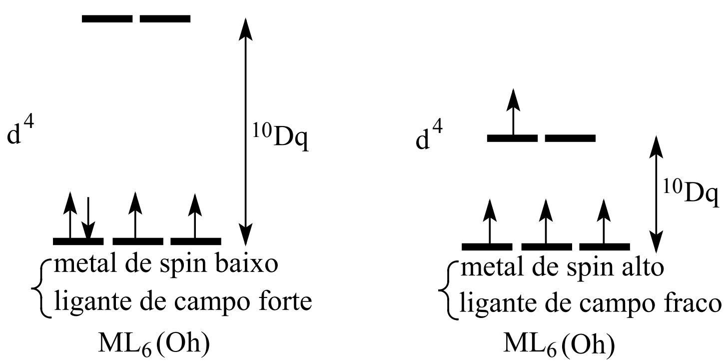


Figura 15 – Comparação de 10 Dq em complexos O_h para sistemas $3d^4$

Para um determinado íon metálico, a partir de d^4, a distribuição de elétrons do metal em orbitais de simetria $\mathbf{t_{2g}}$ ou $\mathbf{e_g}$ (no complexo) irá depender também da natureza química dos ligantes, ou seja, da força do campo exercido pelos ligantes no complexo. Em geral, podem-se prever dois tipos de campo exercido pelos ligantes: (i) campo forte, o que força o emparelhamento dos elétrons nos orbitais 3**d** do metal, ou (ii) campo fraco, permitindo que os elétrons 3**d** do metal fiquem desemparelhados, mas também a possibilidade de campo intermediário.

A primeira situação corresponde a um *complexo de spin baixo*, o que correlaciona com um grande valor de 10 Dq, enquanto que a segunda situação corresponde a um *complexo de spin alto*, ou pequeno valor de 10 Dq. Desse modo, as propriedades magnéticas do complexo dependem do número de elétrons 3**d** no íon metálico central e do campo eletrostático provocado pelos ligantes. Para uma série de complexos analisados experimentalmente ficaram estabelecidas as *séries espectroquímicas* de ligantes e de metais.

A expressão *série espectroquímica* lembra a palavra espectro, pois essas séries empíricas foram obtidas à partir da análise do espectro eletrônico de muitos complexos octaédricos. Considere a seguir, exemplos de ligantes e de íons metálicos, respectivamente, para as duas séries espectroquímicas.

Série Espectroquímica de Ligantes: $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < H_2O < NCS^- < NH_3 < NO_2^- < CN^- < CO$. Os ligantes no início da série apresentam *campo fraco* (I^-,..., F^- são doadores σ e π), no meio da série são de *campo intermediário* (H_2O é doador apenas s) e os ligantes no final da série apresentam *campo forte* (CN^- e CO são doadores σ e aceptores π^*).

As possibilidades de doações σ, π e retrodoação π* serão explicadas e discutidas a partir da teoria do orbital molecular (item 2.3). Portanto, as características de campo eletrostático exercido pelos ligantes dependem da natureza química dessas espécies químicas.

Série Espectroquímica de Metais: $Mn^{2+} < Ni^{2+} < V^{2+} < Co^{2+} < Fe^{3+} < Fe^{2+} < Co^{3+} < Mn^{4+} < Ru^{3+} < Ru^{2+} < Ir^{3+} < Pt^{4+}$. Os íons metálicos do início da série apresentam *spin alto* e no final da série apresentam *spin baixo*. Note que os íons metálicos da primeira série de transição (íons 3**d**) apresentam baixo *acoplamento spin-órbita* (volume I), podendo formar complexos de spin baixo ou de spin alto, dependendo do campo exercido pelos ligantes. Entretanto, os íons Ru^{3+} e Ru^{2+} (íons 4**d**) e Ir^{3+} e Pt^{4+} (íons 5**d**) apresentam acentuado *acoplamentos spin-órbita*, o que contribui para aumentar o valor de 10 Dq, independentemente do campo exercido pelos ligante e por isso são de *spin baixo*.

Assim, podemos prever que o estado de spin no complexo dependerá do campo dos ligantes e também do estado de spin do metal. Para um complexo formado por ligantes de campo forte e metal de spin baixo, a tendência será de um elevado valor de 10 Dq e no caso contrário, quando no complexo existe ligante de campo fraco combinado com metal de spin alto, a tendência no complexo será de um baixo valor de 10 Dq.

Podemos prever também que o valor de 10 Dq para os complexos dos íons 5d > 4d > 3d, devido ao *acoplamento spin-órbita* crescente. Esta análise é de fundamental importância para se entender, por exemplo, a grande variação de cores nos complexos dos metais de transição como será discutida depois. A cor de um complexo é, em muitos casos, originada de transições eletrônicas entre os níveis $\mathbf{t_{2g}}$ e $\mathbf{e_g}$ e dependerá da diferença de energia, 10 Dq do complexo octaédrico.

Em complexos octaédricos dos metais de transição de spin alto combinado com ligantes de campo fraco, a distribuição de elétrons em $\mathbf{t_{2g}}$ e $\mathbf{e_g}$ segue a primeira regra de Hund e esta situação corresponde a complexos com baixo valor de 10 Dq, conforme a Figura 16. Note, entretanto, que nos sistemas d^1, d^2 e d^3 não existe diferença quanto ao estado de spin no metal nem quanto à força do campo dos ligantes, pois a distribuição dos elétrons no complexo será a mesma.

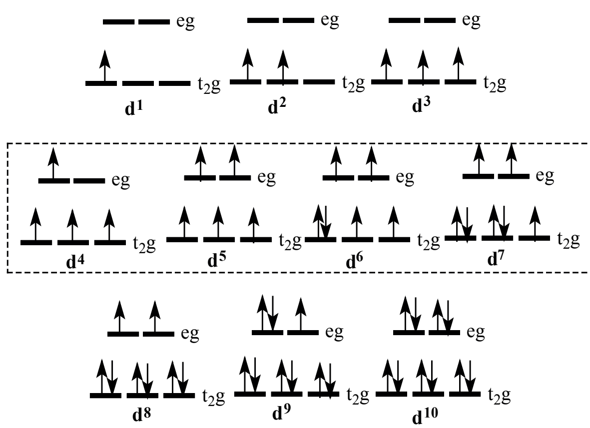


Figura 16 – Distribuição de elétrons em complexos O_h com baixo valor de 10 Dq

Entretanto, para ligantes de campo forte, combinado com metal de spin baixo, o que corresponde a complexos com elevado valor de 10 Dq, a distribuição de elétrons em $\mathbf{t_{2g}}$ e $\mathbf{e_g}$ não segue a referida regra de Hund, conforme a Figura 17. Note as diferenças para as distribuições dos elétrons em $\mathbf{d^4}$, $\mathbf{d^5}$, $\mathbf{d^6}$ **e** $\mathbf{d^7}$.

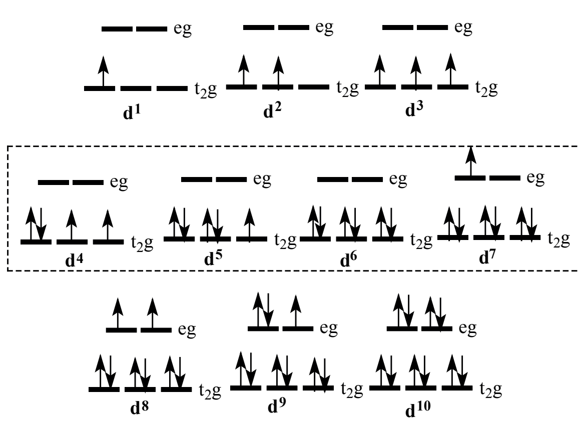


Figura 17 – Distribuição de elétrons em complexos O_h com elevado valor de 10 Dq

É interessante comparar os dois casos e notar que nas configurações d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 e d^{10} a distribuição de elétrons é idêntica, mas nas configurações **d^4, d^5, d^6 e d^7** a distribuição de elétrons em $\mathbf{t_{2g}}$ e $\mathbf{e_g}$, para um determinado íon metálico, dependerá do ligante. Portanto, considerando as possibilidades de campo fraco ou de campo forte no ligante, combinadas com a tendência de spin alto ou de spin baixo no íon metálico central, podemos correlacionar as possibilidades magnéticas e também espectroscópicas em um complexo octaédrico.

A situação de campo e de *spin intermediário* é mais indefinida. Considerando novamente uma situação de configuração d^4, devemos distinguir as duas possibilidades, ou seja, spin alto no metal e ligante de campo fraco ($\Delta_{oh} < P$) e spin baixo no metal e ligante de campo forte ($\Delta_{oh} > P$), conforme a Figura 18. **P** indica a *repulsão intereletrônica* no complexo ML_6 de simetria octaédrica, como será discutida depois.

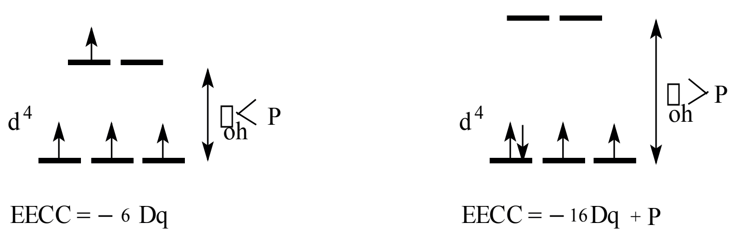


Figura 18 – possibilidades de distribuição de elétrons em complexos O_h (sistemas d^4) considerando a *repulsão Inter eletrônica* no complexo ML_6

Exercício de autoavaliação: Calcule a EECC para os seguintes casos de complexos octaédricos: a) d^5, spin baixo; b) d^5, spin alto. Exemplifique os dois casos.

Considere novamente os complexos $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, de cor verde azulado (paramagnético) e $[Fe(CN)_6]^{4-}$, de cor amarela (diamagnético). Podemos calcular as EECC e assim entender as diferenças de estabilidade, de magnetismo e de cor entre esses dois complexos do íon Fe^{2+}.

Conforme representados na Figura 19 é possível concluir que o complexo $[Fe(CN)_6]^{4-}$ tem maior estabilidade e sendo diamagnético, em relação ao complexo $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ que é paramagnético.

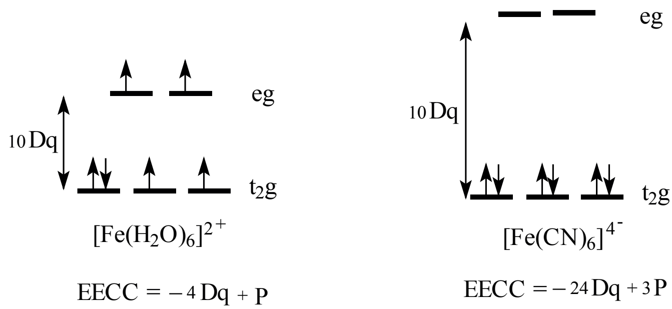


Figura 19 – Comparação da EECC nos complexos $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (10 Dq ≈ 33.800 cm^{-1}) e $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (10 Dq ≈ 10.000 cm^{-1})

Com uma maior diferença de energia entre os níveis **t_2g** e **e_g** (maior10 Dq) seria necessária maior energia em um fóton para excitar um elétron em $[Fe(CN)_6]^{4-}$ e assim promover a transição eletrônica. De fato o complexo verde azulado (absorve no vermelho, com λ_{max} entre 650 e 700 nm) e assim, necessita de menor energia para essa absorção, que o complexo amarelo que absorve no azul (com λ_{max} entre 440 a 475nm).

Um composto é colorido quando o complementar da radiação absorvida se encontra na região visível do espectro eletromagnético. Ocorre absorção de energia se existem estados eletrônicos excitados no composto, compatíveis com a energia da radiação que atinge o composto. No caso dos *compostos de coordenação* dos metais de transição, estes estados excitados se situam entre 40 Kcal (167 kJ) e 72 Kcal (300 KJ) acima do estado fundamental, conforme a tabela a seguir.

Cor absorvida	λ (nm)	Energia (Kcal)	Cor observada
Vermelho	650 a 800	40 a 46	Verde azulada
Amarelo	570 a 600	51,5	Azul
Verde	490 a 570	57	Púrpuro
Azul	440 a 475	60 a 71,5	Amarelo
Violeta	400 a 440	71,5	Verde amarelado

Entretanto, a relação entre a energia necessária para a absorção (cor absorvida) e a energia liberada (transmitida, portanto observada) pelo composto é normalmente utilizada quando se tem apenas uma banda de absorção (apenas uma transição eletrônica), mas quando ocorre mais de uma absorção a cor resultante pode ser devido à mistura física de cores fundamentais ou secundárias. Portanto, para se entender as propriedades espectroscópicas dos complexos serão necessárias várias teorias (teoria do campo cristalino, teoria do orbital molecular e do campo ligante) que descrevam os estados eletrônicos (fundamental e excitados) desses compostos.

Observe que de acordo com a teoria do campo cristalino não haveria uma estabilidade extra, advinda da EECC, para complexos octaédricos de configuração d^{10} nem para complexos octaédricos de spin alto com ligantes de campo fraco para a configuração d^5, onde a EECC = 0,0 Dq. Portanto, o parâmetro *Energia de Estabilização do Campo Cristalino* será de fundamental importância para o entendimento de aspectos cinéticos e termodinâmicos dos *compostos de coordenação*, mas este tópico será discutido na Parte 2 deste volume.

Por exemplo, complexos octaédricos de Co^{3+} (sistema d^6), com ligantes de campo forte e que apresentem elevada EECC na situação spin baixo, são *inertes* (complexo inerte significa que o tempo de meia vida em uma reação de substituição de ligante em solução de concentração 0,1mol.L^{-1} a 25°C do complexo é maior que 1 minuto), pois as suas reações de substituição de ligantes são consideradas lentas. Os *compostos de coordenação* podem sofrer reações de substituição de ligantes quando um ou mais ligantes, na esfera de coordenação do complexo original, é substituído por outros ligantes, mas este tópico será discutido na Parte 2 deste volume.

2.2.2 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

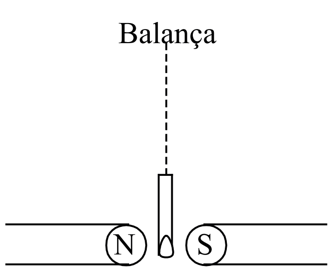
Inicialmente vamos relembrar (livro I) alguns conceitos:

O paramagnetismo está relacionado com elétron(s) desemparelhado(s). Uma substância paramagnética em contato com um campo magnético externo é atraído pelo campo, aumentando o seu peso.

O diamagnetismo está relacionado com elétrons emparelhados. Uma substância diamagnética em contato com um campo magnético externo é levemente repelida pelo campo, diminuindo o seu peso.

A partir da medida da intensidade da atração da substância paramagnética pelo campo externo (em um campo constante e em uma temperatura constante) é possível se calcular o número de elétrons desemparelhados no composto.

Como medir o magnetismo em uma amostra? Utiliza-se uma balança magnética, conforme a seguinte representação simplificada para uma balança de Evans:



Procedimento experimental:

1. Pesar a amostra em uma balança magnética, por exemplo, na balança de Evans (calibrada);
2. A partir do cálculo para a medida magnética, determina-se o momento magnético (μ).

$\mu = [n\ (n + 2)]^{1/2}\mu_B$

μ_B = magnéton de Bohr = eħ/2me = 9,274 x 10^{-24} JT^{-1} (ħ = h/2π; h = constante de Planck); n = número de elétrons desemparelhados no composto.

Exemplo: Para um sistema d^1, por exemplo, Ti^{3+}, obtemos $\mu = [1(1+ 2)]^{½} = \sqrt{3}$ = $1.73m_B$

Entretanto, os momentos magnéticos não são medidos diretamente! São calculados a partir das medidas de susceptibilidades magnéticas (c) da amostra do composto utilizado.

$$\mu = \left(\frac{3\,kT\chi}{N\mu_B}\right)^{1/2} = 2{,}828(\chi T)^{1/2}$$

D.F. Evans (***J. Phys. E; Sci. Instr***. v. *7*, p. 247, 1974) desenvolveu um tipo de balança magnética capaz de medir as susceptibilidades magnéticas para amostras muito pequenas de um composto que pode se encontrar no estado sólido ou liquido ou em solução.
O padrão de calibração normalmente utilizado para a determinação da susceptibilidade magnética são $Hg[Co(SCN)_4]$ ou $[Ni(en)_3]S_2O_3$, com valores de χ de 1.644 x 10^{-5} e 1.104 x 10^{-5} $erg.G^{-2}cm^{-3}$, respectivamente. Utiliza-se a seguinte fórmula, onde: k = constante de Boltzmann; T = temperatura absoluta; N = número de Avogadro; χ = susceptibilidade magnética medida na balança de Evans e μ_B = magnéton de Bohr.

Portanto, calculando-se a susceptibilidade magnética, calcula-se o momento magnético do complexo, para finalmente se calcular o número de elétrons desemparelhados na amostra do complexo analisado. Este é um dado importante para se descrever as ligações no complexo a partir de um enfoque teórico. Vamos apresentar a seguir as idéias fundamentais sobre magnetoquímica que interessam para o enfoque escolhido para este volume.

Em um átomo ou em um íon livre, o momento angular orbital e o momento angular de spin interagem (*acoplamento spin-órbita*), resultando no momento magnético total. Quando esse átomo ou íon faz parte de um complexo, o seu momento angular orbital pode ser minimizado ou anulado (para íons 3d) como resultado das interações dos seus elétrons com o ambiente químico dos ligantes, mas os spins dos elétrons "sobrevivem". Esse tido de paramagnetismo é devido somente ao spin (denominado, em Inglês, "spin only").

Apresentamos na tabela a seguir o valor calculado para o spin only do momento magnético de determinados íons (3d) da primeira série de transição e os correspondentes

valores experimentais, observados em uma série de complexos octaédrico.

Íon	n	μ/μ_B Calculado	μ/μ_B Experimental
Ti^{3+}	1	1,73	1,7 a 1,8
V^{3+}	2	2,83	2,7 a 2,9
Cr^{3+}	3	3,87	3,8
Mn^{3+}	4	4,90	4,8 a 4,9
Fe^{3+}	5	5,92	5,3

Exemplos:

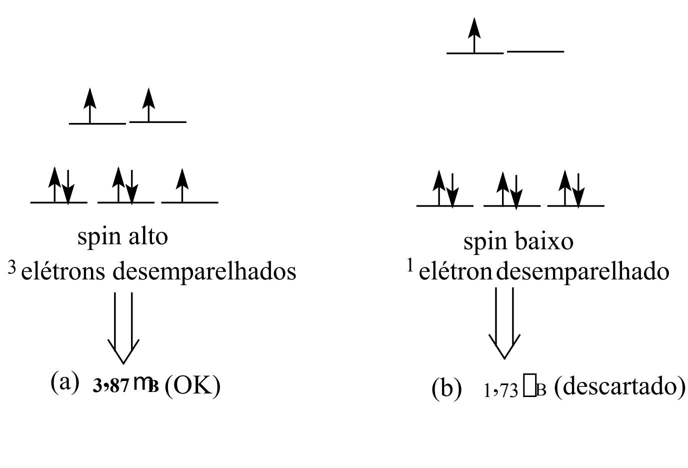
1. Medidas magnéticas realizadas no complexo $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ indicaram um momento magnético = 5,3 μ_B. Comparando com a tabela anterior, temos 5 elétrons desemparelhados, tratando-se portanto de um complexo com spin alto.
2. O momento magnético para um complexo octaédrico de Co^{2+} = 4,0 m_B. Qual a sua configuração eletrônica?

   Co^{2+} = $[Ar]3d^7 \Rightarrow$ duas possíveis configurações:

   (a) $(t_2g)^5(eg)^2$ = complexo de spin alto ou

   (b) $(t_2g)^6(eg)^1$ = complexo de spin baixo

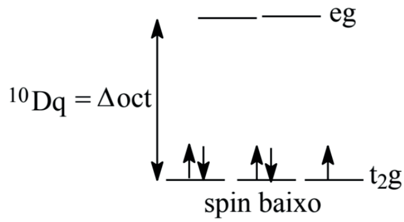
Observe a seguir que a hipótese (b) deve ser descartada, enquanto que a hipótese (a), com 3 elétrons desemparelhados e de acordo com a tabela acima é a que mais se aproxima do resultado experimental, portanto o complexo analisado apresenta uma configuração eletrônica $(t_2g)^5(eg)^2$.



1. A contribuição orbital

O complexo $[Fe(CN)_6]^{3-}$ apresenta $\mu = 2.3\mu_B$. Este valor está entre 1 e 2 elétrons (1,7 a 2,9 na tabela anterior). Portanto, não podemos considerar apenas a contribuição de spin (spin only) no metal, mas também a contribuição orbital nos ligantes. CN^- (cianeto) é um ligante de campo forte (apresenta orbital π^* vazio) podendo fazer *retrodoação* com o metal

(este conceito será mais bem explicado no próximo item), de modo a circular uma corrente de elétrons que fortifica a ligação química e que faz aumentar o momento magnético do complexo que apresenta spin baixo.

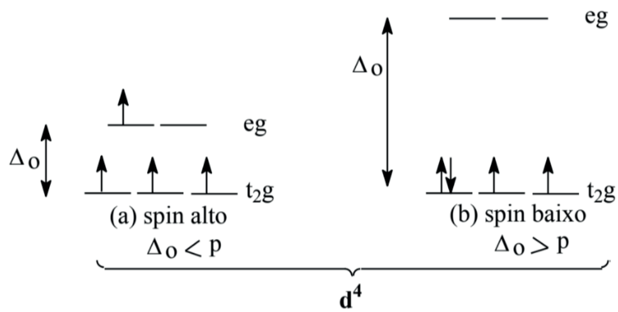


EECC = 5 (-4Dq) + 2P ⇒ -20 Dq + 2P

2.2.3 - COMPLEXOS OCTAÉDRICOS DE SPIN ALTO E DE SPIN BAIXO

Considerando um complexo octaédrico d^4, temos duas possibilidades de spin para o complexo, conforme representamos a seguir: (a) spin alto (quando $\Delta_o < P$) ou (b) spin baixo (quando $\Delta_o > P$).

A notação Δ_o se refere à diferença de energia entre o conjunto de orbitais t_2g e e_g = 10 Dq, podendo também ser simbolizada por Δ_{oct}, por Δ_{oh}, ou simplesmente por Δ.



Portanto, comparando os valores de Δ_o com P (ambos calculados a partir do espectro experimental de cada complexo), decide-se se o complexo é de spin alto ou de spin baixo. Concluímos que em (a) o campo exercido pelo ligante é fraco (com elevada *repulsão intereletrônica* no complexo) e em (b) esse campo seria forte (com baixa *repulsão intereletrônica* no complexo).

No caso de campo fraco (em d^4), atinge-se o estado de menor energia quando todos os elétrons se encontrarem desemparelhados e no caso de campo forte a energia do complexo se torna menor (em d^4) quando resultar em um par de elétrons com spins invertidos e dois elétrons desemparelhados em t_2g.

Exercício de autoavaliação: Demonstre que campo forte (dos ligantes) não necessariamente implicará em complexo de spin baixo! Por exemplo, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, em que os ligantes são de campo forte, mas o complexo é de spin alto, pois em $Cr^{3+} = d^3$ temos 3 elétrons desemparelhados em t_2g, ou seja, para d^3 não existe diferença entre campo ligante

forte ou fraco e todos os complexos (d^1, d^2 e d^3) são de spin alto.

Estudos teóricos têm estimado os valores de **P** (repulsão intereletrônica) para alguns íons livres (não complexados) da primeira série de transição, e também a partir de dados espectroscópicos, conforme a tabela a seguir. Registrando-se o espectro eletrônico do complexo, calculam-se os valores para Δ_o (conforme apresentados na seguinte tabela) e para P no complexo (não apresentados na tabela). Pela formação do complexo octaédrico há normalmente um decréscimo de 15 a 30% na repulsão intereletrônica, devido à expansão da nuvem, ou seja, pela formação dos orbitais moleculares que acomodam os elétrons.

Configuração	Íon	P (cm^{-1}) (íon livre)	Ligantes	Δ_o (cm^{-1}) (complexo)	Estado de spin previsto	Estado de spin observado
d^4	Cr^{2+}	23.500	$6H_2O$	13.900	Alto	Alto
	Mn^{3+}	28.000	$6H_2O$	21.000	Alto	Alto
d^5	Mn^{2+}	25.500	$6H_2O$	7.800	Alto	Alto
	Fe^{3+}	30.000	$6H_2O$	13.700	Alto	Alto
d^6	Fe^{2+}	17.600	$6H_2O$	10.400	Alto	Alto
d^7	Co^{2+}	22.500	$6H_2O$	9.300	Alto	Alto

Note uma excelente concordância entre teoria (teoria do campo ligante que é a teoria do campo cristalino modificada com parâmetros de covalência) e os dados experimentais, com relação aos estados de spin previstos e observados nos complexos.

2.2.4 - COMPLEXOS TETRAÉDRICOS DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

Considere as seguintes informações: o complexo $[Ti(H_2O)_4]^{3+}$ apresenta 10 Dq ≈ 9.000 cm^{-1}, enquanto que no complexo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, 10 Dq = 20.300 cm^{-1}. Comparando 10 Dq do complexo $[V(H_2O)_6]^{3+}$ (≈ 18.000 cm^{-1}) com 10 Dq para o complexo $[V(H_2O)_4]^{3+}$ (≈ 8.400 cm^{-1}), nota-se uma significativa diminuição em 10 Dq para complexos com coordenação 4 em relação a 10 Dq de complexos com coordenação 6.

Em geral **10 Dq T_d ≈ 4/9 10 Dq O_h** e assim, existe uma maior tendência para os íons metálicos da série de transição em formarem compostos com *número de coordenação* = 6. Os complexos tetraédricos, devido ao baixo valor de 10 Dq, são de *spin alto*.

Utilizando-se um cubo como figura de referência e inserindo-se nesse cubo um complexo de simetria O_h, nota-se que os seis ligantes do complexo ML_6 (com ângulos de 90^0 entre as ligações químicas) apontariam para as seis faces do cubo. Por outro lado, inserindo-se em um cubo um complexo de simetria T_d, nota-se que os quatro ligantes do complexo ML_4 (com ângulos de ≈ 109^0 entre as ligações químicas) apontariam para quatro vértices do cubo, conforme a Figura 20.

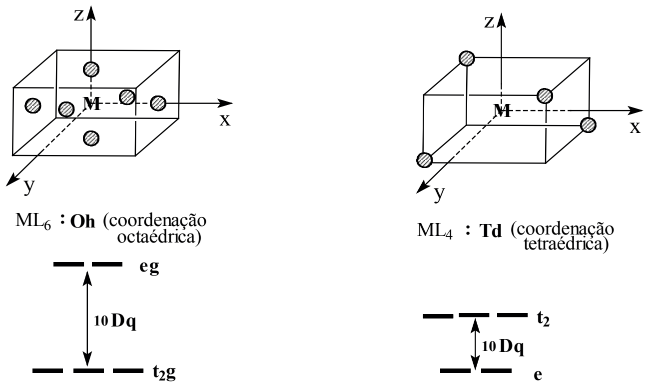


Figura 20 – Comparação do desdobramento dos orbitais **d** do metal em complexos de simetria octaédrica e tetraédrica

> No octaedro, os orbitais de simetria $\mathbf{e_g}$ (dz^2 e $d_{x^2-y^2}$) no metal apontam diretamente para os ligantes (que se encontram nas 6 faces do cubo), mas no tetraedro esses orbitais, de simetria **e**, não sofreriam uma interação direta com os ligantes (que se encontram em 4 vértices do cubo) ficando assim mais estabilizados. Portanto, os diagramas de energia são invertidos conforme as representações da Figura 21.

Como o tetraedro não tem centro de inversão, os orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}, são designados pelo símbolo $\mathbf{t_2}$ e os orbitais dz^2 e $d_{x^2-y^2}$ são designados pelo símbolo **e**. Consulte a tabela de caracteres (volume 3) do *grupo de ponto* T_d para confirmar as simetrias para os orbitais do subnível **d**. Relembre que em complexos de simetria O_h, os orbitais do subnivel d são denominados $\mathbf{t_{2g}}$ e $\mathbf{e_g}$, pois o octaedro apresenta centro de simetria, sendo a letra "**g**" utilizada para esses casos.

2.2.5 - O EFEITO JAHN-TELLER E A DISTORÇÃO TETRAGONAL

Considere um complexo ML_6, de simetria O_h, com alongamentos simultâneos das 2 ligações na direção **z.** Isso resultaria em uma menor interação desses 2 ligantes com o orbital $\mathbf{dz^2}$ e, conseqüentemente, induziria um encurtamento nas 4 ligações no plano **xy** o que levaria a uma maior interação desses 4 ligantes com o orbital $d_{x^2-y^2}$.

Por outro lado, um encurtamento simultâneo das 2 ligações na direção **z** resultaria em uma maior interação desses 2 ligantes com o orbital $\mathbf{dz^2}$ e, conseqüentemente, induziria um alongamento das 4 ligações no plano **xy** levando a uma menor interação desses ligantes com o orbital $d_{x^2-y^2}$.

Essas situações constituem a *distorção tetragonal* da estrutura octaédrica. Nos dois casos, resultaria na quebra da degenerescência do conjunto de orbitais $\mathbf{t_{2g}}$ e $\mathbf{e_g}$, conforme representadas na Figura 21.

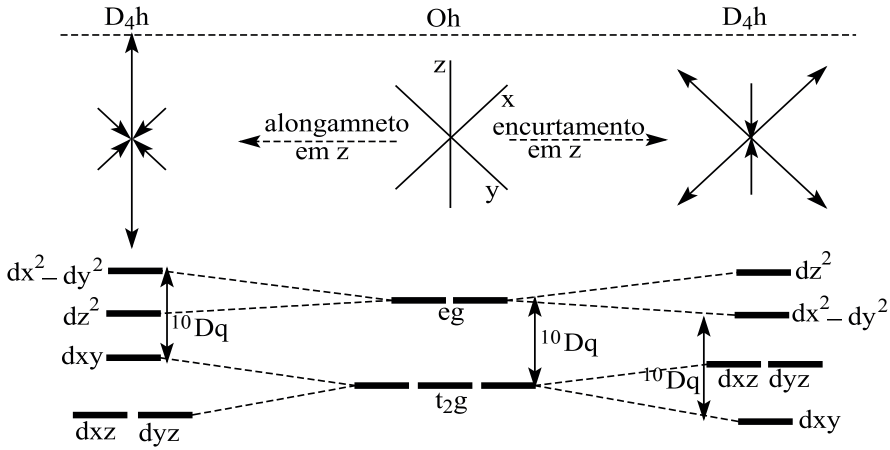


Figura 21 – Representação da distorção tetragonal para o alongamento e o encurtamento em z

Observe que os diagramas são invertidos, pois se referem às situações opostas. Pode-se imaginar que tais distorções não seriam favoráveis para um complexo ML_6, pois levariam a perda de ligação, mas a *distorção tetragonal* é favorecida pelo *efeito Jahn-Teller*. O *teorema Jahn-Teller* (JAHN, H. A. and TELLER, E, **Proc. Roy. Soc**., v. A161, p. 220, 1937), estabelece que "uma molécula não linear, com estrutura eletrônica em que os orbitais se encontram degenerados será instável, existindo outra possibilidade de estrutura que abaixa a simetria, remove a degenerescência e conseqüentemente abaixa a energia da molécula".

As possibilidades de *distorção tetragonal*, do tipo z curto e z longo, são exemplificadas, respectivamente, nos complexos $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (sistema d^1) e $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ (sistema d^9). Dados de difração de raios X, em monocristal do complexo $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ (TRISTLER, T. and VAUGHAN, P. A., **Inorg. Chem**, vol. 6, p. 126, 1967) indicaram 4 ligações mais curtas NH_3 – Cu^{2+} = 2,07 Å e 2 ligações mais longas NH_3 – Cu^{2+} = 2,262 Å, o que demonstra a validade do teorema Jahn-Teller.

Note que o teorema Jahn-Teller não prever o tipo de distorção (z-curto ou z-longo?) que deverá ocorrer no complexo octaédrico, entretanto o teorema prever que sistemas d^1 e d^2, por exemplo, seriam distorcidos, pois o nível $\mathbf{t_2g}$ é triplamente degenerado (em simetria O_h), significando que um sistema d^1 ficaria mais estabilizado em uma distorção do tipo z-curto, pois o elétron seria localizado em apenas um orbital (dxy). Pelo mesmo raciocínio, pode-se prever para um sistema d^2 (também O_h) que uma distorção do tipo z-longo seria preferencial, pois os dois elétrons ficariam posicionados, individualmente, em cada orbital e assim, para um sistema octaédrico d^3 não haveria distorção tetragonal, etc..

Uma *distorção tetragonal* da estrutura octaédrica do tipo **z longo** se tronaria muito favorecida quando o metal apresentar um grande número de elétrons **d** e nesse caso o complexo liberaria 2 ligantes em $\mathbf{d_z{}^2}$**,** originando um complexo ML_4, quadrado plano D_4h,

conforme representado na Figura 22.

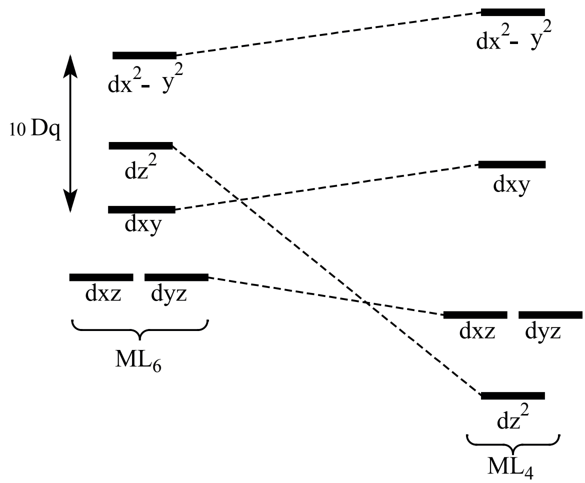


Figura 22 - Distorção tetragonal extrema em um complexo ML_6 (O_h) e a formação de um complexo ml_4 (D_4h) quadrado plano

No complexo diamagnético $[Ni(CN)_4]^{2-}$ existem 4 ligantes coordenados ao centro metálico. Com quatro ligantes seriam possíveis as geometrias tetraédricas ou quadrado plano, devendo-se considerar as duas possibilidades. Entretanto, para $Ni^{2+} = d^8$ em uma simetria Td seria de se esperar um complexo paramagnético, devendo-se descartar esta hipótese estrutural. Portanto, o complexo diamagnético $[Ni(CN)_4]^{2-}$ apresenta geometria quadrado plana, conforme a Figura 23. Note que a transição dxy → $dx^2 - y^2$, de menor energia, corresponde a 10 Dq do complexo.

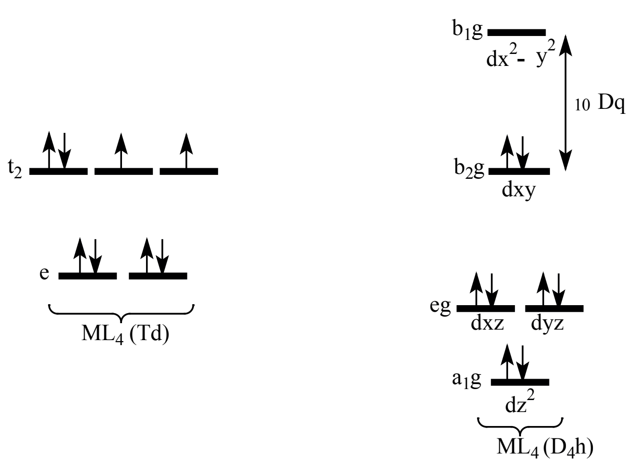


Figura 23 – Possibilidades de geometria tetraédrica ou quadrado plana para o complexo $[Ni(CN)_4]^{2-}$

A coordenação quadrada plana ML_4 (D_4h), para metais da primeira série dos elementos de transição é favorecida para sistemas d^8 spin baixo, ou seja, ML_4 é favorecida para ligantes de campo forte e metal de spin baixo, por exemplo, $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Entretanto, para metais da segunda e da terceira series de transição, devido ao elevado *acoplamento spin-órbita* torna todos os complexos de spin baixo, mesmo quando os ligantes apresentam campo fraco, pois estabiliza a coordenação quadrado planar. Por exemplo, $[Pd(Cl)_4]^{2-}$, $[Pt(Cl)_4]^{2-}$, $[Au(Cl)_4]^{-}$, em que todos são espécies d^8, apresentam geometrias quadrado planares.

Considerando a transição de menor energia em uma estrutura quadrado plano (dxy → dx^2-y^2), que corresponde a 10 Dq no complexo, quanto maior a diferença de energia entre estes orbitais, mais favorecida será a distorção tetragonal. Sendo ouro um elemento 5d, e assim apresenta elevado acoplamento spin-órbita, o que contribui para aumentar 10 Dq em comparação por exemplo com cobre (3d), os complexos octaédricos de Au^{2+} ($5d^9$) apresentam maior *distorção tetragonal* que os complexos de Cu^{2+} ($3d^9$).

De fato, complexos octaédricos de Au^{2+} experimentam extrema distorção tetragonal, com simultânea oxidação a Au^{3+}, perdendo os dois ligantes em posições axiais e assim sofrem transformação em complexos quadrados planos. A reação completa é denominada *disproporcionamento*, ou seja, $2Au^{2+} \rightarrow Au^{+} + Au^{3+}$. O complexo $[AuBr_4]^{-}$ é quadrado plano, pois a oxidação de um possível complexo com geometria octaédrica distorcida é favorável, conforme a Figura 24.

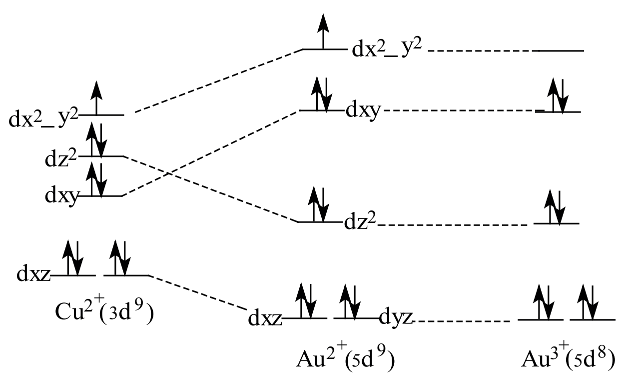


Figura 24 – Comparação da distorção tetragonal em complexos de Cu^{2+}, Au^{2+} E Au^{3+}

2.2.6 - MECANISMO DE SPIN PARA O TRANSPORTE DE O_2 PELA HEMOGLOBINA

Para demonstrar a importância dos conceitos da Química Inorgânica quando aplicados a situações de interesse geral na ciência vamos apresentar as idéias de Perutz (**Nature**, v. 228, p. 762, 1970), para um possível mecanismo de spin que está diretamente relacionado com a capacidade da molécula *hemoglobina* em transportar oxigênio.

Hemoglobina, que é um tetrâmero com 4 grupos heme ligados a 4 cadeias protéicas e de massa molar de 64500, apresenta o íon Fe^{2+} no centro de cada unidade. Na forma livre de O_2 o íon Fe^{2+} apresenta spin alto e se encontra ≈ 0,8 Å acima do plano do anel porfirínico, mas na forma ligada a O_2 para o transporte de oxigênio até os tecidos, o estado de spin do novo complexo muda para spin baixo. Nesse momento, o íon Fe^{2+} se encontrando ≈ 0,2 Å acima do plano do anel porfirínico, conforme a Figura 25.

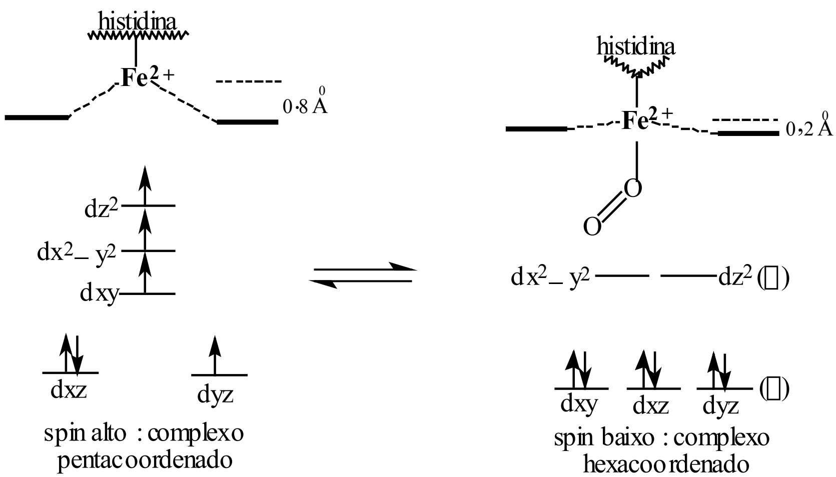


Figura 25 - Representação do mecanismo de spin para o transporte de O_2 pela hemoglobina

A coordenação de O_2 com o centro de Fe^{2+} spin baixo, que resulta em maior estabilidade ao complexo, proporciona um melhor enlace dos orbitais π do metal com os orbitais aceptores π do ligante histidina na posição oposta à coordenação com a molécula de oxigênio. A estabilidade termodinâmica do complexo heme-Fe^{2+}-O_2 é favorecida pela doação s do ligante O_2 ao orbital dz^2 (vazio no íon Fe^{2+}) e simultânea *retrodoação* de elétrons p do metal (dxy, dyz) para orbitais π* da molécula de oxigênio.

O conceito retrodoação será discutido depois, no item sobre a teoria do orbital molecular.

Em 1962, Max Ferdinand Perutz (Grã-Bretanha) e John Cowdery Kendrew (Grã-Bretanha), compartilharam o Prêmio Nobel de Química pela contribuição dada para o estudo da estrutura das proteínas globulares.

2.2.7 - FATORES QUE AFETAM A ESTABILIDADE DE COMPLEXOS

Os principais fatores que afetam a estabilidade de complexos dos metais de transição foram apresentados por Ahrland, Chatt e Davies (**Quart. Ver**. v. 12, p. 265, 1958) e posteriormente por Ralph G. Pearson (**J. Amer. Chem. Soc**., v. 85, p. 3533, 1963). De

acordo com Ahrland, Chatt e Davies devemos considerar a natureza do íon metálico, conforme a sua classe (classes a e b) e a natureza dos ligantes (basicidade e o *efeito quelato*).

I. Natureza do íon metálico

Classe (a) H^{+}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+} Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}.

Classe (b) Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}, Te^{+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+},Pt^{4+}, Tl^{3+}.

Além das classes (a) e (b), outros íons metálicos (Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} e Pb^{2+}) são considerados intermediários.

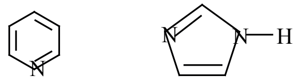
Esta classificação foi baseada na estabilidade relativa de complexos ML_6 e ML_4 com ligantes que utilizam átomos dos grupos VA, VIA ou VIIA da antiga classificação IUPAC para os grupos periódicos. A tendência para a estabilidade de complexos com ligantes que utilizam esses átomos, com as classes (a) e (b) de íons metálicos se encontra a seguir.

Tendência para formar complexos com metais da classe (a)	Tendência para formar complexos com metais da classe (b)
F > Cl > Br > I	F < Cl < Br I
O >>> S > Se > Te	O <<< S ≈ Se ≈ Te
N >>> P > As > Sb	N <<< P > As > Sb

Pearson sugeriu os termos "duro", "macio ou mole", para classificar os membros das classes (a) e (b), respectivamente, e assim é possível fazer a previsão qualitativa da estabilidade dos complexos formados através de interações ácido-base. Pearson estabeleceu uma regra empírica em que "ácido duro prefere se ligar á base dura e ácido macio prefere se ligar à base macia".

ii) A basicidade do ligante

Em geral podemos tentar uma correlação entre a basicidade de um ligante, com a estabilidade do complexo, ou seja, a estabilidade do complexo normalmente é favorecida pelo aumento da basicidade de ligantes, mas essa correlação somente existe para uma série de complexos com ligantes parecidos. Em complexos de Cu^{2+} não temos essa correlação como exemplificados a seguir para $[Cu(L)_4]^{2+}$, onde L = piridina ou imidazol ou amônia. β_4 = *constante acumulada* = $K_1K_2K_3K_4$



piridina imidazol NH_3 amônia

	Piridina	Imidazol	Amônia
pK_{A*}	5,25	6,95	9,30
$\log b_4$	6,63	12,5	12,8

* $Pk_A = -\log K_A$

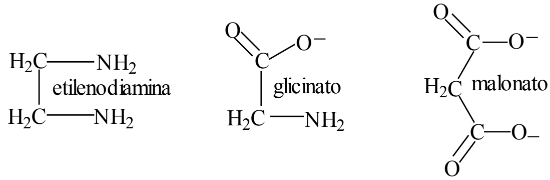
Neste caso o ligante mais básico (piridina) estabiliza menos o complexo de Cu^{2+}, enquanto que o ligante menos básico (amônia) apresentou-se mais favorável para estabilizar o complexo.

III. O efeito quelato e a estabilidade termodinâmica_

A estabilidade dos complexos dos íons intermediários não pode ser prevista com base na ordem dos ligantes que utilizam átomos dos antigos grupos periódicos VA, VIA e VIIA, como ocorre com os íons metálicos das classes (a) e (b) ou os equivalentes ácidos e bases duras e macias. Os íons metálicos da série de transição com carga 2^+ (da classe intermediária), efetivamente formam complexos, sendo que a ordem da estabilidade para um determinado ligante obedece a série experimental de Irving – Williams (**Nature**, v. 162, p. 746, 1948) : $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

Sendo a constante de estabilidade para um determinado íon metálico em um complexo, relacionado com $\Delta G^o = - RT \ln K = - 2{,}303RT \log K$ devemos investigar qual das funções termodinâmicas (ΔH^o ou ΔS^o ?) é o fator determinante na *série de Irving – Williams*. A seguinte tabela apresenta os parâmetros ΔH^o ($Kcal.mol^{-1}$) e ΔS^o (em unidades de entropia) para a formação de complexos de acordo com a reação em que L= etilenodiamina, glicinato, ou malonato.

$$M^{2+} + L \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} ML^{n+}$$



Ligante		Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Etilenodiamina	ΔH	-2,8	-5,1	-6,9	-8,9	-13,0	-6,7
	ΔS	3,0	3,0	4,0	5,5	5,4	4,0
Glicinato	ΔH	-0,3	-	-2,8	-4,9	-6,2	-3,3
	ΔS	13,5	-	13,7	11,9	18,4	12,7
Malonato	ΔH	3,68	-	2,9	1,88	2,85	3,13
	ΔS	27,4	-	27,0	25,0	35,4	28,0

Para os ligantes com grupo amino (etilenodiamina e glicinato) os dados indicam a mesma tendência da série de Irving – Williams e um *controle entálpico* (ΔH). Com o ligante malonato, sugere-se *controle entrópico* (ΔS), pois as reações são endotérmicas, ou seja, a estabilidade dos complexos está relacionada com a grande variação na entropia da reação, que é um fator favorável. $\Delta S > 0$ para as reações com o grupo carboxilato, em comparação com os valores de ΔS para os outros dois ligantes, aparentemente está relacionado com a maior dessolvatação do grupo carboxilato, devido à complexação com os íons metálicos.

Um ânion livre em solução aquosa atrai e organiza as moléculas do solvente e esta organização se perde, o que aumenta a energia do processo, à medida que esse ânion coordena ao íon metálico. Os valores positivos para ΔH com o ânion malonato, também se originam na desolvatação necessária para a complexação, ou seja, conforme indicam os dados, água está mais fortemente ligada ao grupo malonato, que ao grupo glicinato e etilenodiamina, sendo necessária maior energia para desolvatar malonato, seguido de glicinato e etilenodiamina.

Como $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$ são favoráveis para as reações dos íons metálicos com os ligantes glicina e etilenodiamina, conseqüentemente $\Delta G < 0$ e as reações são consideradas *exergônicas*. Essas reações estão de acordo com a série de Irving – Williams. Com o ligante malonato, mesmo $\Delta H > 0$ (endotérmica e desfavorável), mas $\Delta S > 0$ (favorável) as reação são também exergônicas. A reação de malonato com Cu^{2+} é menos favorável em relação à Ni^{2+}, indicando que a distorção tetragonal, comum em complexos de Cu^{2+} e que contribui para a estabilização do complexo, esteja sendo prejudicada pela formação do anel quelato de seis membros.

O grande número de complexos estáveis com ligantes quelantes justifica o termo *efeito quelato*. Comparando os parâmetros termodinâmicos de complexos com ligantes quelantes, em relação a complexos com *ligantes monodentados*, conforme apresentaremos a seguir é possível concluir que o ligante bidentado estabiliza mais o complexo em comparação com *ligantes monodentados*. Nos próximos dados, para as medidas de ΔS, ue = unidades de entropia.

$$\begin{cases} [Cu(H_2O)_4]^{2+} \quad + \quad 2NH_3 \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} \quad + \quad 2H_2O \\ \Delta G = -10{,}5\,Kcalmol^{-1} \quad \Delta H = -11{,}1\,Kcalmol^{-1} \quad \Delta S = -2\ ue \quad \log\beta_2 = 7{,}65 \end{cases}$$

$$\begin{cases} [Cu(H_2O)_4]^{2+} \quad + \quad en \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(en)]^{2+} \quad + \quad 2H_2O \\ \Delta G = -14{,}6\,Kcalmol^{-1} \quad \Delta H = -13{,}0\,Kcalmol^{-1} \quad \Delta S = +5{,}4\ ue \quad \log\beta_1 = 10{,}46 \end{cases}$$

Observando os dados, podemos confirmar que a substituição de duas moléculas de água pelo ligante etilenodiamina realmente ocorre na esfera de coordenação do complexo e esta previsão também se confirma de acordo com os seguintes dados:

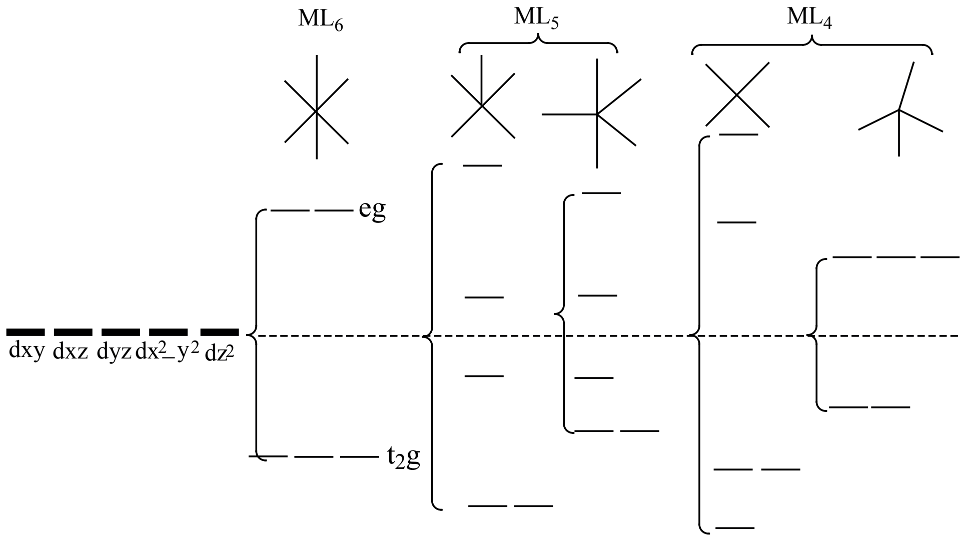
$$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2] \quad + \quad en \rightleftharpoons [Cu(en)(H_2O)_2]^{2+} \quad + \quad 2NH_3$$

$$\Delta G = -\ 4{,}1\,Kcalmol^{-1} \quad \Delta H = -\ 1{,}9\,Kcalmol^{-1} \quad \Delta S = +7{,}4\ ue \quad \log K = 3{,}0$$

Os dados indicam que o efeito quelato favorece a reação ($\Delta S > 0$), pois duas espécies (o complexo e o ligante quelante) são convertidas em 3 espécies em solução (o complexo mais duas moléculas de NH_3), o que aumenta a entropia do sistema. Portanto, em geral o efeito quelato favorece a estabilidade de complexos por razões entrópicas. Entretanto, o efeito quelato é dependente do tamanho do anel formado entre o grupo coordenado ao metal e em geral anéis de 5 membros estabilizam mais (são menos tencionados), que anéis de 6 membros.

- **Exercícios propostos**

1. Utilizando a TCC podemos prever, em função da forma geométrica, as separações energéticas entre os níveis **d** (dxy, dxz, dyz, dx^2-y^2 e dz^2) do íon metálico central, para várias geometrias. Observe a seguinte figura que representa a ação do campo cristalino sobre algumas possibilidades geométricas em *compostos de coordenação*.



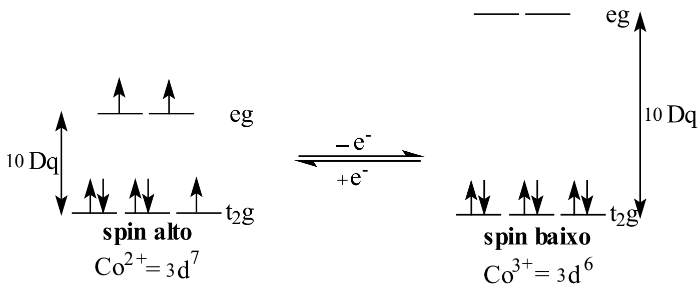
a. Compare os diagramas e observe, por exemplo, que a coordenação octaédrica é preferencial em relação à coordenação tetraédrica para os complexos dos metais de transição, pois 10 Dq de um complexo octaédrico é maior e conseqüentemente um complexo octaédrico terá maior estabilidade termodinâmica, do que 10 Dq de um complexo tetraédrico.

b. Posicione nos diagramas de energia (figura anterior), os orbitais dxy, xz, dyz, dx^2-y^2 e dz^2 do íon metálico central e identifique 10 Dq para cada caso (10 Dq é a diferença de energia entre os orbitais dxy e dx^2-y^2).

c. Apresente, para cada geometria, pelo menos um exemplo de complexo.

2. Por que em complexos octaédricos os orbitais do subnível **d** do metal, após a formação do complexo, se tornam energeticamente diferenciados resultando nos níveis $\mathbf{t_{2g}}$ e $\mathbf{e_g}$, enquanto que os orbitais **s** e também os orbitais do subnível **p** continuam degenerados?

3. Considerando a posição dos íons Co^{2+}(spin alto) e Co^{3+}(spin intermediário ou spin baixo, dependendo do campo dos ligantes) na série espectroquímica de metais, podemos prever que complexos octaédricos desses íons apresentam tendências para determinados estados de spins. De acordo com a seguinte representação, faça a previsão sobre a reversibilidade eletroquímica, em complexos octaédricos de Co^{2+} ou de Co^{3+}, ou seja, o sistema Co^{2+}/Co^{3+} seria reversível ou irreversível? Justifique a sua previsão.



4. Considere os seguintes complexos octaédricos do íon Co^{3+} e os respectivos valores de λ_{max} (nm) em solução aquosa:

		10 Dq (cm^{-1})
1) $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	530	
2) $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$	495	
3) $[Co(NH_3)_5ONO]^{2+}$	485	
4) $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$	460	
5) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$	475	

a. Considerando que o λ_{max} corresponde a transição de menor energia (dxy → $dx^2 - y^2$), no complexo octaédrico, calcule o valor de 10 Dq, em cm^{-1}, para cada complexo. Para transformar **nm** (unidade de comprimento de onda) em **cm**$^{-1}$ (unidade de energia), basta inverter o valor em nm e multiplicar o resultado por 10^7. Exemplo: 492,6 nm ⇒ 1/492,6 x 10^7 = 20.300 cm^{-1}.

b. Sugira uma explicação para a diferença no valor de 10 Dq entre os complexos $[Co(NH_3)_5ONO]^{2+}$ e $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$.

c. A partir dos valores de 10 Dq desses complexos, monte uma *série espectroquímica de ligantes* e indique nessa série a tendência de campo crescente. Compare com a série espectroquímica apresentada anteriormente.

5. Qual entre as seguintes reações de substituição de ligantes, você espera que ocorra com mais facilidade? Justifique a sua resposta.

a. $[Fe(CN)_6]^{4-}{}_{(aq)} + 6H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{2+}{}_{(aq)} + 6CN^-{}_{(aq)}$

b. $[Fe(H_2O)_6]^{2+}{}_{(aq)} + 6CN^-{}_{(aq)} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}{}_{(aq)} + 6H_2O$

6. Em quais dos seguintes complexos você espera que exista distorção tetragonal? $[V(H_2O)_6]^{3+}$; $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$; $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Justifique as suas respostas.

2.3 - TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR E DO CAMPO LIGANTE

São conhecidos vários complexos cujos ligantes são moléculas não carregadas e em muitos casos não polares que apresentam elétrons π. Considerando, por exemplo, o sal sintetizado por Zeize em 1827, $K[Pt(C_2H_4)(Cl)_3]$, não seria possível, a partir dos pressupostos da teoria da ligação de valência nem da teoria do campo cristalino explicar a sua formação e assim deve-se considerar a *teoria do orbital molecular.*

Veja a seguir (Figura 26) com a representação da estrutura do íon complexo $[Pt(C_2H_4)(Cl)_3]^-$ e observe uma ligação química (ligante–metal) realizada com a dupla ligação do ligante eteno.

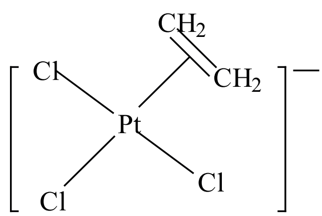


Figura 26 – Representação da estrutura do íon $[Pt(C_2H_4)(Cl)_3]^-$

Diferentemente da abordagem da teoria do campo cristalino, esta teoria considera os orbitais e os elétrons nos ligantes. O método foi desenvolvido principalmente por F. Hund e por R. S. Mulliken em 1928, em uma linguagem quântica (matemática), mas aqui a teoria do orbital molecular será apresentada considerando-se os aspectos de simetria molecular, ou seja, em uma visão qualitativa. Você estudou *teoria de grupo* aplicada a Química (volume 3), mas seria oportuno rever alguns conceitos relacionados à simetria molecular para acompanhar com mais facilidade as análises apresentadas neste item.

Moléculas simples como Cl_2, O_2, N_2, H_2, NH_3, H_2O, CH_4, foram consideradas no volume 2 desta série. Portanto, serão considerados aqui alguns compostos de interesse da Química de Coordenação, envolvendo os metais de transição em complexos octaédricos.

2.3.1 - COMPLEXOS OCTAÉDRICOS DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

Os ligantes, dependendo de suas características químicas, podem ser classificados em três categorias para a coordenação com metais: (a) são doadores apenas σ; (b) são doadores σ e π; (c) são doadores s e aceptores π*. Relembre a *série espectroquímica de ligantes*. Serão deduzidos e apresentados a seguir os diagramas qualitativos completos, de orbitais moleculares para as situações (a) e (b). Diagramas qualitativos simplificados, que representam as três situações, serão também apresentados para facilitar a discussão sobre *transições eletrônicas*.

A teoria admite que os orbitais do metal se combinam com os orbitais de mesma

simetria e energias dos ligantes para formar os orbitais moleculares que acomodam os elétrons do complexo. Entretanto, considerando que as energias dos orbitais, no metal e nos ligantes, somente poderiam ser tratadas pela Química quântica, as análise aqui realizadas a seguir serão apenas qualitativas, isto é, serão montados diagramas de orbitais moleculares nos complexos sem considerar a questão energética. Portanto, devemos enfatizar que os seguintes diagramas de orbitais moleculares se referem à análise utilizando-se aspectos de simetria molecular e que diagramas quantitativos somente seriam obtidos através de métodos mecânicos-quânticos.

a. Ligantes doadores σ

Considere a seguinte base vetorial simples (Figura 27), que representa as interações σ no complexo octaédrico ML_6. Utilizando *teoria de grupo* podemos deduzir o diagrama qualitativo de orbitais moleculares para o complexo octaédrico ML_6 de simetria O_h, conforme a sistemática apresentada a seguir.

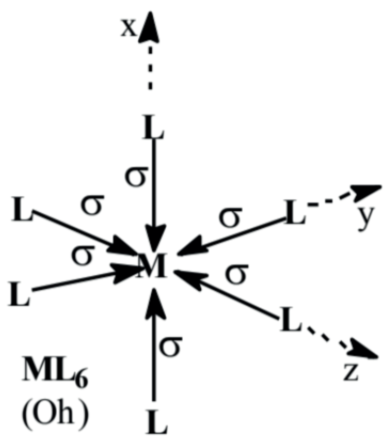


Figura 27 – Base vetorial simples para as ligações s em um complexo ML_6 (O_h)

Observe na tabela de caracteres a seguir, os caracteres relacionados a cada operação de simetria para o *grupo de ponto* O_h:

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

Para os orbitais no metal (1 orbital **s**; 3 orbitais do subnível **p** e 5 orbitais do subnível **d**), basta consultar a tabela de caracteres acima, para o *grupo de ponto* O_h, para se conhecer a simetria dos orbitais do metal, ou seja, as *representações irredutíveis* desses orbitais. Os orbitais s, por serem totalmente simétricos, apresentam no grupo de ponto O_h simetria A_{1g}. O orbital dz^2 é representado na tabela acima pela função matemática $2z^2–x^2–y^2$.

Orbital .... *representação irredutível*

s...A_{1g}

p_x, p_y, p_z. ....T_{1u}

d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}...T_{2g}

$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} ....E_g

Com a ajuda de modelos moleculares que representam o complexo ML_6 e utilizando o *método das bases fixas,* e após cada operação de simetria podemos deduzir as representações redutíveis para os 6 ligantes, conforme apresentamos a seguir.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
6σ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

A partir destas representações redutíveis, determinam-se as representações irredutíveis, que representam a simetria dos orbitais nos ligantes e após a redução podemos resumir:

Complexo ML_6 ($L=$ doador σ)

- Simetria dos orbitais no metal : t_{2g} ; e_g ; a_{1g} ; t_{1u}
- Simetria dos orbitais nos ligantes : a_{1g}; e_g ; t_{1u}

Exercício de autoavaliação: confira os caracteres redutíveis e as simetrias dos orbitais nos ligantes apresentadas acima.

Para a construção do diagrama qualitativo de orbital molecular do complexo ML_6, faz-se a combinação linear de orbitais atômicos do metal com os orbitais de mesma simetria nos ligantes. O diagrama de orbital molecular é dividido em um conjunto de *orbitais moleculares ligantes*, *orbitais moleculares não ligantes* e *orbitais moleculares* antiligantes. A diferença de energia entre o conjunto de orbitais $\mathbf{t_{2g}}$ e $\mathbf{e_g}^*$ = 10 Dq do complexo octaédrico, conforme representado na Figura 28.

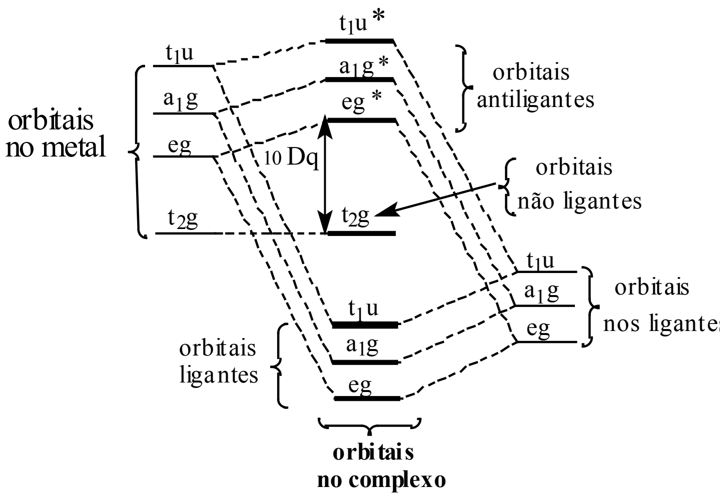
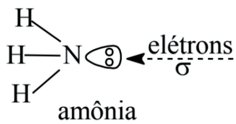


Figura 28 – diagrama qualitativo de orbital molecular para um complexo ML_6 (O_h) formado com ligantes doadores σ

Observe que o diagrama de orbitais moleculares para o complexo ML_6, conforme deduzido com base em aspectos de simetria molecular, é apenas qualitativo e sendo assim os níveis moleculares internos (*ligantes*, *não ligantes* e *antiligantes*), nos diagramas aqui apresentados, não necessariamente devem obedecer a uma rígida seqüência de energia.

Como exemplo, considere o complexo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Note o preenchimento com elétrons de acordo com o diagrama de orbital molecular apresentado na Figura 29. Confira o cálculo da *ordem de ligação* nesse complexo octaédrico do íon Co^{3+}. Note também que destacamos 10 Dq = Δ_{Oh} (na unidade de energia cm^{-1}), na região central do diagrama de orbital molecular para o complexo, o que corresponde ao desdobramento do campo cristalino em $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Relembre que Co^{3+} apresenta spin baixo e também verifique a estrutura de Lewis para a amônia, que se encontra representada a seguir.



Co^{3+} [Ar] $3d^6$ ⇒ 6 elétrons σ

$6NH_3$ ⇒12 elétrons σ

Total ⇒18 elétrons σ

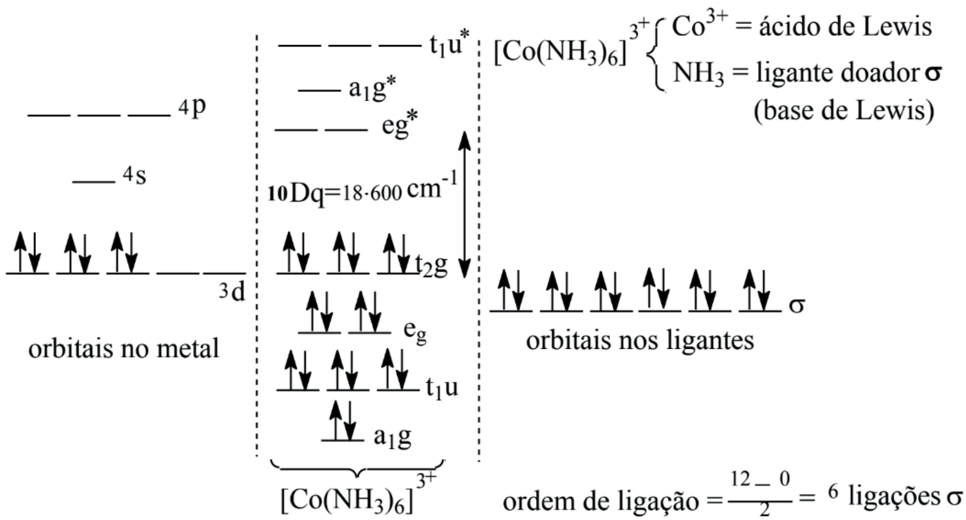


Figura 29 – Diagrama qualitativo de orbital molecular para o complexo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Exercício de autoavaliação: Posicione os elétrons no diagrama de orbital molecular para o complexo $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Calcule a ordem de ligação e compare com o complexo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

(b) Ligantes doadores σ e π

No caso anterior os orbitais no metal de simetria π (t_{2g}: dxy, dxz, dyz) permaneceram não ligantes no complexo octaédrico, pois não existia orbital dessa simetria nos ligantes, mas no caso de ligantes doadores σ e π os orbitais de simetria p nos ligantes irão fazer combinações lineares com orbitais de simetria π (t_{2g}) no metal.

Considerando a seguinte base vetorial completa (Figura 30), que representa as interações σ e π no complexo octaédrico ML_6. À partir dessa base vetorial podemos deduzir o diagrama qualitativo de orbitais moleculares para o complexo. Observe que utilizamos o sistema de coordenadas x, y e z para o complexo como um todo, com os orbitais **s** e **p$_z$** dos ligantes fazendo ligações σ com os orbitais do íon metálico central, mas os orbitais **px** e **py** fazem ligações π.

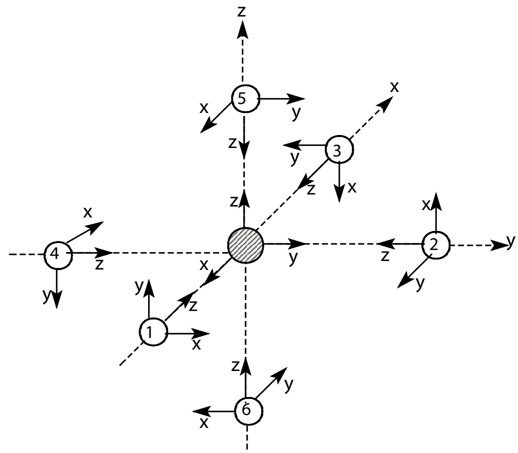


Figura 30 – Base vetorial completa para ligações σ e π em um complexo ML_6 (O_h)

Considerando que o ligante é doador σ (orbital **s** ou orbital **p_z**) e também doador π (orbitais **p_x** e **p_y**), deve-se encontrar a simetria desses orbitais. A seguinte tabela resume a análise, a partir da base vetorial utilizada para o complexo:

Oh	E	$_8C_3$	$_6C_2$	$_6C_4$	$_3C_2(=C_4^2)$	i	$_6S_4$	$_8S_6$	$_3\sigma h$	$_6\sigma d$	caracteres irredutíveis
σ (s e pz)	12	0	0	4	4	0	0	0	8	4	$_2a_{1g}$; $_2t_{1u}$; $_2e_g$
π (px e py)	12	0	0	0	– 4	0	0	0	0	0	t_{1g} ; t_{2g} ; t_{1u} ; t_{2u}

Verifique a seguir as demonstrações que comprovam os caracteres redutíveis para as interações π no complexo. Utilize modelos moleculares para ser possível acompanhar as análises.
C_4^2 ⇒ Os ligantes 1, 2, 3 e 4 trocam de posição ⇒ contribuição para o caractere= 0.
Com relação aos ligantes 5 e 6: px → _ px ; Py → _ py ⇒ Contribuição = -4.
σ_h = plano xy ⇒ 5 : troca de posição com 6 ⇒ contribuição = 0
⇒ 1 : px → px ; py → - py ⇒ contribuição = 0
⇒ 2 : px → - px ; py → py ⇒ contribuição = 0
⇒ 3 : px → - px ; py → py ⇒ contribuição = 0
⇒ 4 : px → px ; py → - py ⇒ contribuição = 0
σ_d = plano apoiado em C_4 e que faz 45^0 com dois eixos C_2: todos os ligantes mudam de posição ⇒ contribuição para o caractere redutível = 0.

Após a redução, podemos resumir:

Complexo ML_6 (L = doador **σ** e **π**)

- Simetria dos orbitais no metal : a_1g ; t_1u , t_2g ; eg
- Simetria dos orbitais nos ligantes :
  - **s** = a_1g ; t_1u ; eg (σ)
  - **pz** = a_1g ; t_1u ; eg (σ)
  - **px ; py** = t_1g ; t_2g ; t_1u ; t_2u (π)

Para a construção do diagrama qualitativo de orbital molecular do complexo ML_6, faz-se a combinação linear de orbitais atômicos do metal com os orbitais de <u>mesma simetria</u> nos ligantes, conforme a Figura 31. Note que 10 Dq = Δ_{Oh} do complexo é menor em comparação ao caso anterior.

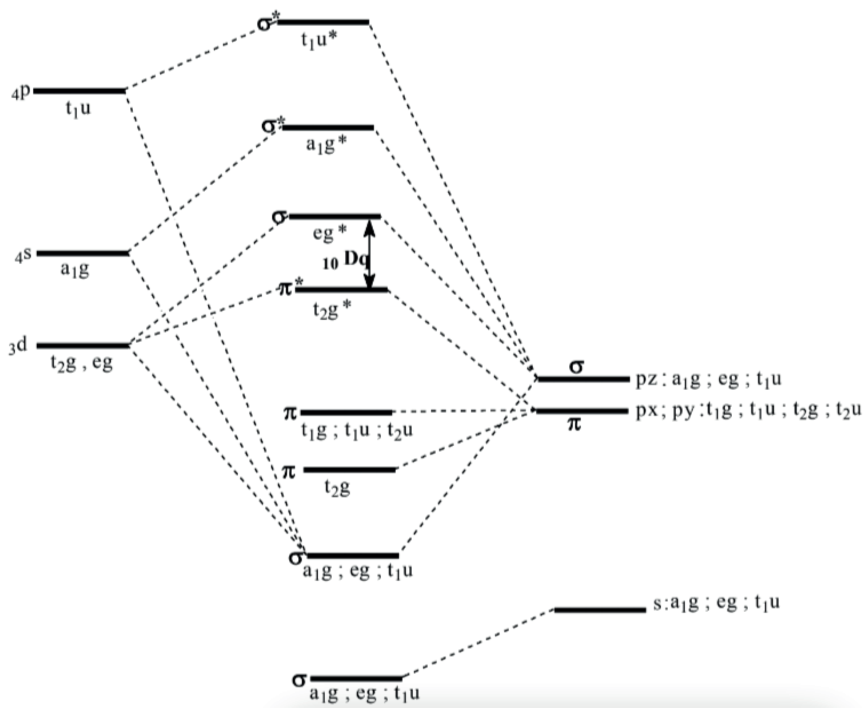


Figura 31 – Diagrama qualitativo de orbital molecular para um complexo ml_6 (oh) formado de ligantes doadores σ e π

Para facilitar a discussão posterior serão utilizados diagramas simplificados de orbitais moleculares para os complexos octaédricos ML_6, conforme a Figura 32.

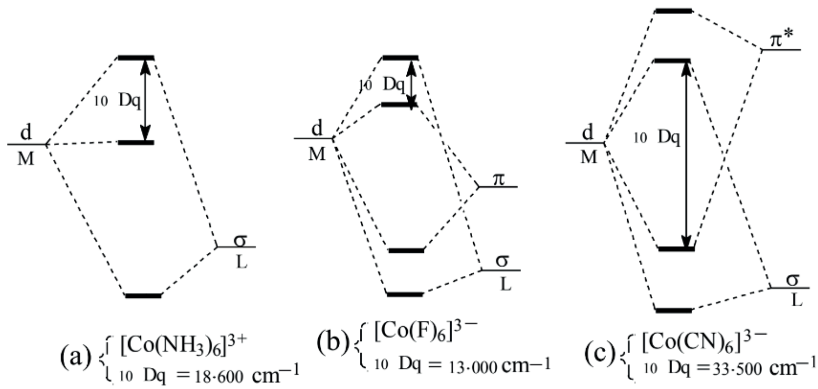


Figura 32 - Representação simplificada de diagramas de orbitais moleculares para complexos Ml_6 (Oh) formados por (a) ligantes doadores σ; (b) ligantes doadores σ e π (c) e ligantes doadores σ e aceptores π*

Dependendo da natureza química dos grupos L e tendo como referência a possibilidade (a) de ligantes doadores apenas s podemos resumir:

a. L é doador apenas σ ⇔ Ex.: H_2O; NH_3 ⇒ 10 Dq;

b. L é doador σ e π ⇔ Ex.: F^-; Cl^- ⇒ 10Dq diminui;

c. L é doador σ e aceptor π* ⇔ Ex.: CO; CN^- ⇒ 10 Dq aumenta.

Observe, comparando os três casos apresentados na Figura 33, que 10 Dq do complexo $[Co(CN)_6]^{3-}$ é maior quando comparado aos valores de 10 Dq dos complexos $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ e $[Co(F)_6]^{3-}$. Este dado experimental, para o complexo $[Co(CN)_6]^{3-}$ pode ser correlacionado com a *retrodoação de elétrons* do metal para orbital π* vazio no ligante cianeto, que fortifica a ligação e aumenta 10 Dq. Observe o diagrama de orbital molecular para CN^- (Figura 33).

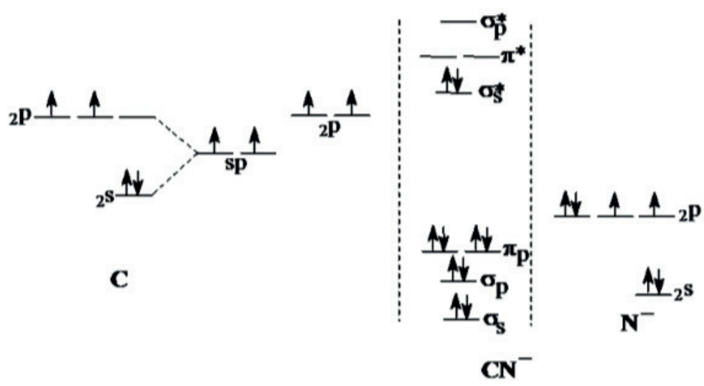


Figura 33 – Diagrama de orbital molecular para cianeto

Conforme a Figura 34 o ligante cianeto pode fazer doação s ao metal que, devido ao excesso de elétrons, devolve parte da densidade eletrônica para orbital π* vazio neste ligante. Esse *sinergismo* é denominado *retrodoação*. O processo simula uma corrente de elétrons na ligação ligante ↔ metal e contribui para fortalecer a ligação química no complexo conforme representado na Figura 34.

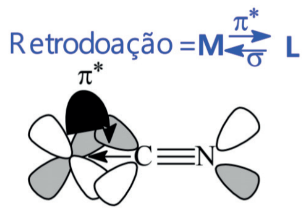


Figura 34 – Representação do sinergismo de retrodoação para a ligação metal-cianeto

O fato de cianeto ser ligante de campo forte provoca um maior desdobramento nos orbitais do metal (Co^{3+}), que apresenta características de spin baixo. Portanto, a *retrodoação* de elétrons (do metal para o ligante), contribui para aumentar o *acoplamento spin-órbita* devido ao fluxo de elétrons, elevando o valor de 10 Dq que estabiliza o complexo. Como conseqüência da *retrodoação* a ordem de ligação no grupo ligante coordenado ao metal fica diminuída o que enfraquece a ligação tripla nos grupos CN^- ou CO quando coordenados. Com o aumento do comprimento da ligação intraligante diminui a frequência de absorção de energia no espectro de infravermelho como ocorre para o estiramento do grupo CN^- ou CO quando coordenados a um centro metálico. Lembre-se que CN^- e CO, são ambos ligantes de campo forte e *isoeletrônicos*.

Os seguintes dados indicam uma diminuição da energia, para o estiramento do grupo CO, à medida que se aumenta a carga negativa no metal, o que ilustra o efeito sinergístico de *retrodoação* e torna válida a descrição das ligações químicas nestes complexos, através da teoria do orbital molecular.

$CO_{(gás)}$	2143 cm^{-1}
$[Mn^+(CO)_6]^+$.......................................	2090 cm^{-1}
$[Cr^0(CO)_6]$..	2000 cm^{-1}
$[V^-(CO)_6]^-$..	1860 cm^{-1}
$[Ti^{2-}(CO)_6]^{2-}$	1750 cm^{-1}

Através do diagrama simplificado de orbital molecular apresentado para os complexos octaédricos, torna-se mais fácil se introduzir o estudo qualitativo das possibilidades de transições eletrônicas em um complexo octaédrico podendo-se verificá-las através da Figura 35 .

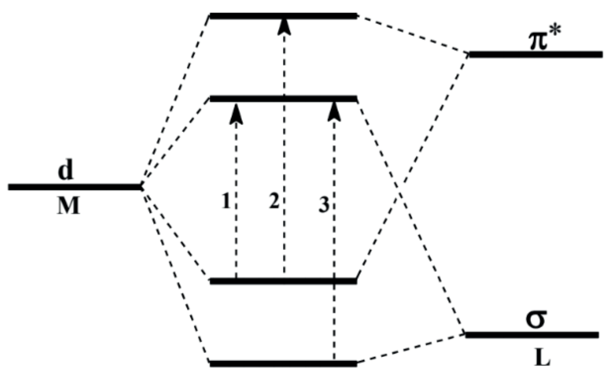


Figura 35 – Possibilidades de transições eletrônicas em um complexo octaédrico

1 ⇒ *Transição d-d*, centrada no metal, de baixa intensidade e insensível à mudança de solvente na solução do complexo;

2 ⇒ *Transição de transferência de carga* (tc) do tipo metal → ligante, de elevada intensidade e sensível à mudança de solvente. Portanto, quando se troca o solvente a cor muda na solução e essa seria uma evidência de transição tc;

3 ⇒ *Transição de transferência de carga* (tc) do tipo ligante → metal, de elevada intensidade e sensível à mudança de solvente.

Uma quarta possibilidade, omitida no diagrama da Figura 36, seria a *transição de transferência de carga intraligante* (L → L), que também deve ser considerada para a análise do espectro eletrônico do complexo.
Caso ocorram, simultaneamente em um complexo, as transições d-d e as transições de transferências de carga na mesma região energética, as transições d-d ficariam encobertas, não podendo ser observadas, pois as transições de transferência de carga são de maiores intensidades.
Note que utilizando a teoria do campo cristalino para a representação das ligações químicas em um complexo, seria possível prever apenas as *transições d-d*, portanto, o tratamento dos *compostos de coordenação* pela teoria do orbital molecular, além de ser mais abrangente, também se torna mais adequado quando pretendemos introduzir o estudo da espectroscopia eletrônica nesses compostos. Complexos de simetrias como T_d, D_4h, etc., não terão seus diagramas de orbitais moleculares apresentados nem analisados aqui.

Exercício de autoavaliação: Represente as ligações químicas para o complexo $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ pelo modelo do orbital molecular. 10 Dq para o complexo ≈ 21.468 cm^{-1}.

Para o cálculo do parâmetro 10 Dq será necessária a utilização conjunta do respectivo *diagrama quantitativo de* Yukito *Tanabe e* Satoru *Sugano* (**J. Phys. Soc. Japan**,

v. 9, p. 753, 1954), apresentados no final deste capítulo, das regras de seleção para as transições d-d e do espectro eletrônico experimental do complexo. Para o entendimento desses diagramas é necessário o estudo dos *termos espectroscópicos* completos (do estado fundamental e dos estados excitados) para átomos multieletrônicos (volume 1).

Os *termos espectroscópicos* para o estado fundamental de íons metálicos da primeira série de transição (d^1 a d^9), estão apresentados a seguir. Note que a distribuição eletrônica nos orbitais do subnível 3d foi realizada de modo a atender as primeiras *regras de Hund*, ou seja, o termo que apresentar, simultaneamente, "máximo ML e máximo MS" , o que resulta em S = MS e L = ML, terá a menor energia.

ml	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
+2	↑	↑	↑	↑	↑	⇅	⇅	⇅	⇅
+1		↑	↑	↑	↑	↑	⇅	⇅	⇅
0			↑	↑	↑	↑	↑	⇅	⇅
-1				↑	↑	↑	↑	↑	⇅
-2				↑	↑	↑	↑	↑	↑
S= MS	1/ 2	1	3/ 2	2	5/ 2	2	3/ 2	1	½
L= ML	2	3	3	2	0	2	3	3	2
Termo	^2D	^3F	^4F	^5D	^6S	^5D	^4F	^3F	^2D

Quando se quer determinar todos os *termos espectroscópicos* para um átomo ou íon, deve-se realizar o estudo de todas as possibilidades de *microestados de energia* (conforme demonstramos no volume 1 para o átomo de carbono) e essa seria uma tarefa complicada! Mas quando o objetivo é de apenas se conhecer o estado fundamental do átomo ou do íon, devemos proceder conforme exemplificado acima para as configurações d^1 a d^9.

2.3.2 - REGRAS DE SELEÇÃO PARA A ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Embora existam várias possibilidades de *transições eletrônicas* em uma molécula, apenas algumas são permitidas pela teoria quântica, sendo possível prevê-las considerando-se os aspectos de simetria das funções de onda envolvidas na transição. Por exemplo, em uma molécula orgânica com níveis de energia ligantes (σ e π), não ligantes (n) e antiligantes (σ* e π*) são possíveis as seguintes transições eletrônicas: π → σ*; σ→ π*; n → π* e n → σ*. As transições π → σ* e σ → π* são proibidas por simetria. Para as transições permitidas pelas *regras de seleção* a intensidade da banda de absorção será máxima e para as transições proibidas, a intensidade será teoricamente nula ou mínima.

Na espectroscopia eletrônica deve-se concentrar a atenção nas *transições de dipolo elétrico,* pois o padrão de simetria do momento de dipolo elétrico (μ) pode ser utilizado na dedução das *regras de seleção*. Devemos também considerar que o momento de dipolo

elétrico é maior que o momento de dipolo magnético (m), em que $\mu \approx 10^4$m. Apresentamos na seguinte tabela um resumo das *regras de seleção* que interessam para o estudo espectroscópico dos complexos dos metais de transição.

Ɛ ($M^{-1}cm^{-1}$)	**Regra de seleção**	**Exemplo**

$10^{-3} \rightarrow 10^{-2}$ (proibida por spin $\Delta S^{1}0$)[1]e (proibida por simetria = regra de Laporte)[2]

_↑_ _↑_e_g*   _↑_ ↑↓_e_g*

(d – d)   hn →

_↑_ _↑_ _↑_ t_{2g} _↑_ _↑_ _t_{2g}

<u>Comentários:</u>

[1]O componente campo magnético da radiação é muito fraco para atuar sobre o spin eletrônico, portanto a inversão do spin fica dificultada, prejudicando a transição eletrônica.

[2]O elétron se encontra em um orbital par (t_{2g}) e recebendo o fóton de energia (hn), migra para outro orbital também par (e_g*). Assim, a integral do momento de transição, que determina a intensidade da transição, ≈ zero.

$10^0 – 10^3$ (permitida por spin DS=0) [3] e (permitida por simetria)[4]

___ ___e_g*   _↑_ ___ e_g*

(d – d)   hn →

_↑↓_ _↑↓_ _↑↓_ t_{2g} _↑↓_ _↑↓_ _↑↓_ t_{2g}

[3]O campo elétrico (componente mais forte da radiação eletromagnética), não atua sobre o spin eletrônico, que é um parâmetro magnético, o que facilita a transição eletrônica.

[4]Transição entre orbitais de mesma simetria é proibida, mas devido ao *acoplamento vibrônico* (devido às vibrações na molécula), a simetria fica mais baixa o que facilita a transição.

10^3 - 10^5 · permitidas por spin: Ex.: p_p fenolato → $d\pi^*Fe^{3+}$ (tclm)

(**tc**) · permitidas por simetria: Ex.: $dpFe^{2+}$ → pp^*piridina (tcml)

Em *transições de transferência de carga* (metal – ligante, ligante – metal ou intraligante), o elétron se move a grande distância e a transição que é permitida por simetria resulta em grande variação no momento de dipolo elétrico, o que corresponde a uma elevada intensidade na banda de absorção.

Caso se registre o espectro do complexo em toda a faixa útil para as *transições eletrônicas* (UV – Vis – Infravermelho próximo), as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, de elevada intensidade, devido a grupos cromóforos nos ligantes, devem ser consideradas e descontadas do espectro do complexo. È recomendável se registrar o espectro do ligante, separado do espectro do complexo, para se observar, por exemplo, que a dupla de alcenos, absorve em 170 nm (ε = 16.500 $M^{-1}cm^{-1}$).

Você percebeu que esta é uma área complexa, mas é necessário apresentar os principais conceitos dessa área para se entender a origem da cor de uma substância, sua relação com as *transições eletrônicas* que por sua vez estão relacionadas com a estrutura e a composição química dos *compostos de coordenação*. Portanto, a cor de um composto, que desperta de imediato o nosso interesse, pois se destaca e chama a nossa atenção, muitas vezes tem uma explicação complicada!

2.2.3 - TRANSIÇÕES d-d E O CÁLCULO DE 10 Dq EM COMPLEXOS O_h

A teoria do orbital molecular, conforme foi apresentada é adequada para uma interpretação <u>qualitativa</u> das transições eletrônicas. Entretanto, estamos também interessados no cálculo do parâmetro 10 Dq (Δ_{Oh}) de complexos octaédricos. O trabalho será dividido em duas partes: i) prever as possíveis *transições d-d* através das *regras de seleção*; ii) realizar o cálculo de 10 Dq (Δ_{Oh}) através do respectivo *diagrama de Tanabe e Sugano* para as *transições eletrônicas* em complexos octaédricos e do espectro experimental do complexo.

Para tanto será necessário estudar inicialmente a questão da absorção de energia, através da *lei de Lambert – Beer*. Portanto, temos como objetivo que você domine tanto os conceitos discutidos aqui, quanto a metodologia utilizada para o cálculo do parâmetro 10 Dq em complexos octaédricos dos metais de transição.

- **A Lei de Lambert – Beer**

A lei de Beer, ou de Lambert-beer, ou de *Lambert*-Beer-Bouguer foi descoberta

independentemente por Pierre Bouguer em 1729, Johann Heinrich Lambert em 1760 e August Beer em 1852.

A radiação eletromagnética ao atingir um elétron no estado fundamental, caso apresente energia correspondente à diferença de energia entre dois estados (fundamental e excitado) na molécula, pode promover a sua excitação a um estado superior, conforme a Figura 36, ocorrendo uma transição eletrônica com absorção de energia.

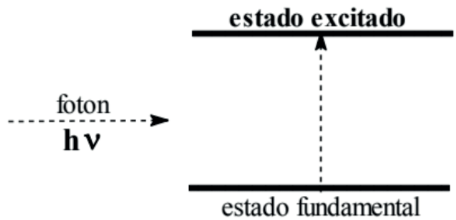


Figura 36 – Representação de uma transição eletrônica com absorção de energia

Uma transição eletrônica pode ser acompanhada de transições vibracionais (espectroscopia de infravermelho e de Raman vibracional) e rotacionais simultâneas, em energias inferiores, o que contribui para o alargamento das bandas no espectro eletrônico. Isto torna a espectroscopia uma área muito complexa. Entretanto, considerando a *aproximação de Born-Oppenheimer*, em que uma função de onda molecular pode ser escrita separando-se as partes eletrônica e nuclear ($y_{total} = \psi_{eletrônica} + \psi_{nuclear} \Rightarrow E_{total} = E_{eletrônica} + E_{nuclear}$), o estudo da espectroscopia torna-se mais facilitado.
Essa aproximação se baseia no fato da massa do elétron (9,107 x 10^{-28}g) ser cerca de 1840 vezes menor que a massa do próton (1,673 x 10^{-24}g), o que torna o movimento do elétron muito mais rápido que o movimento nuclear, podendo-se considerá-los independentes.

A absorção de energia é descrita pela equação de Planck: $E = h\gamma$ ou $E = hc / \lambda$. A *lei de Lambert-Beer*, da absorção luminosa, relaciona a quantidade de luz absorvida pela amostra em função da espessura l (l = caminho ótico percorrido pela radiação em contato com a amostra) e da concentração (C) do composto em solução, de acordo com a seguinte equação.

$$\log I_i / I = A = e\, l\, C$$

I_i = intensidade da luz incidente;

I = intensidade da luz transmitida;

A = absorbância;

ε = *coeficiente de extinção molar* médio ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$);

C = concentração molar ($mol.L^{-1}$);

l = espessura da amostra = caminho ótico.

De acordo com a *lei de Lambert-Beer* e considerando uma cubeta (um recipiente para a análise da amostra do composto em solução), de espessura = 1 cm, A = ε C. Note na representação a seguir ((a) na Figura 37) que a absorbância no λ_m (comprimento de onda no máximo de absorção) é diretamente proporcional à concentração da amostra.

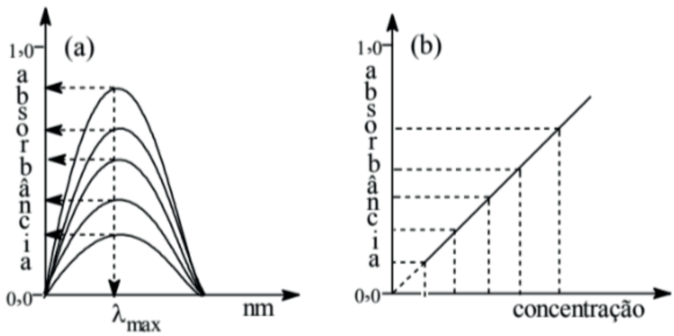


Figura 37 – Aplicação da lei de Lambert-Beer: (a) representação da dependência da intensidade de absorção de energia em uma transição eletrônica com a concentração da amostra; (b) gráfico da absorbância versus concentração de uma amostra em solução

O valor de ε pode ser obtido como sendo o coeficiente angular da reta em um gráfico de absorbância no λ_m versus concentração da amostra ((b) na Figura 38). Assim, caso a amostra em solução se comporte de acordo com a *lei de Lambert-Beer*, um gráfico da absorbância versus concentração da solução seria uma linha reta, pois A = **e** C.

Portanto, **ε** é característico para cada composto, devendo ser determinado experimentalmente. Deve-se destacar que cada ponto na reta do gráfico da direita ((b) na Figura 38), corresponde à absorção máxima da banda no espectro eletrônico do composto ((a) na Figura 38). No caso do espectro do complexo $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ podemos observar dois valores para λ_{max}, de mesmas intensidades, indicando valores idênticos para e, para as duas bandas de absorção. A origem das duas transições eletrônicas para este complexo se encontra indicada na Figura 38, mas será analisada depois.

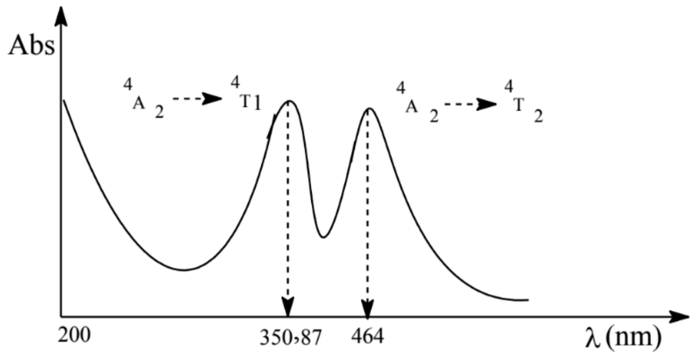


Figura 38 - Representação do espectro eletrônico do complexo $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

Como já foi comentado, o cálculo do parâmetro 10 Dq de um complexo octaédrico, a partir de *transições eletrônicas d-d* é realizado através da análise do espectro eletrônico experimental do complexo e da utilização do respectivo *diagrama de Tanabe e Sugano*.

O diagrama apresentado na Figura 39 se refere a um sistema d^3. Trata de um gráfico (E/B versus Δ/B), em que E = energia da transição eletrônica, B = *parâmetro de Racah*, que indica a *repulsão intereletrônica* no íon livre e Δ = diferença de energia entre $\mathbf{t_{2g}}$ e $\mathbf{e_g}$. Ao final da análise deve-se comparar B calculado para o complexo com B do íon livre (tabelado), o que irá indicar a natureza (caráter mais iônico ou mais covalente) das ligações químicas no complexo.

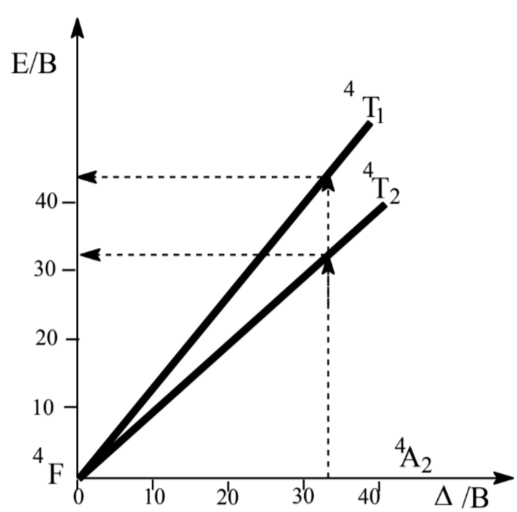


Figura 39 – Representação simplificada do diagrama de tanabe e sugano para um sistema octaédrico d^3

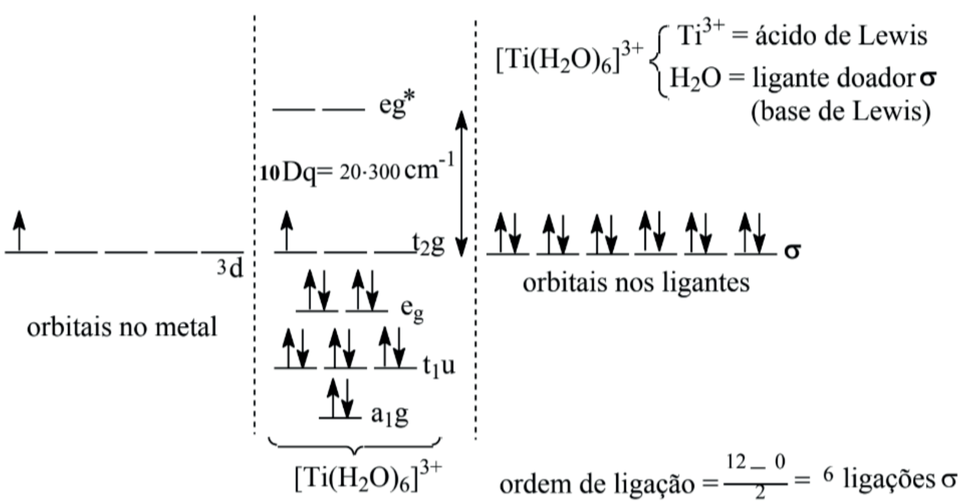
A análise envolverá uma comparação entre o previsto pela teoria quântica moderna, representada pelo *diagrama de Tanabe e Sugano*, respeitada a regra de seleção $\Delta S = 0$ (para as transições d-d) com os dados retirados do espectro eletrônico experimental do complexo, como será feita em seguida.

Considerando que utilizaremos os *diagramas de Tanabe e Sugano* é conveniente relembrar a origem dos *termos espectroscópicos* para íons ou átomos multieletrônicos, conforme apresentamos anteriormente, pois aparecem no eixo E/B do íon livre. Portanto, surge a pergunta: qual a origem e o que significa o termo ^4F no diagrama anterior? Se você não está seguro da resposta a esta questão, volte a estudar esse tópico (volume 1).

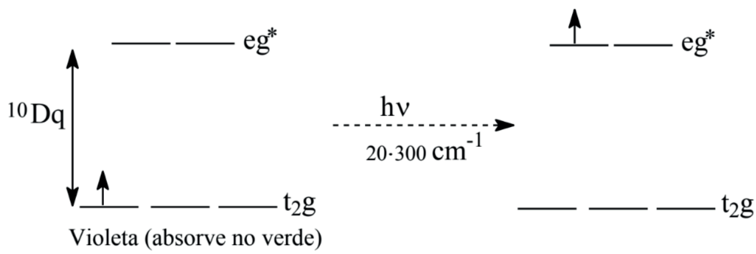
Quanto vale 10 Dq? Lembre-se que 10 Dq é uma unidade espectroscópica de energia e corresponde ao Δ_{oct} de energia entre o conjunto de orbitais t_2g (dxy, dxz, dyz) e eg* (dz^2, $d_{x^2-y^2}$) para um complexo de simetria O_h. Consulte os diagramas de Tanabe e Sugano, ao final deste item e verifique as possibilidades d^2, d^3, d^4, d^5, d^6, d^7 e d^8, mas para iniciar o cálculo, considere o complexo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (Ti^{3+} = $3d^1$) de cor violeta, pois ocorre uma transição em 492,6 nm (20.300cm^{-1}=10 Dq), se tratando de uma situação simples.

Para transformar **nm** em **cm^{-1}**, faça 1/nm x 10^7 e para transformar **cm^{-1}** em **Kcal. mol^{-1}**, multiplique por 2.85911 x 10^{-3}. Neste caso, 20.300 cm^{-1} x 2.85911 x 10^{-3} = 58,04 Kcal. mol^{-1}. A estabilidade extra, de 58,04 Kcal.mol^{-1}, corresponde a ≈ 0,5 ligações químicas do tipo C-H, pois uma ligação C- H ≈ 100,00 kcal.mol^{-1}.

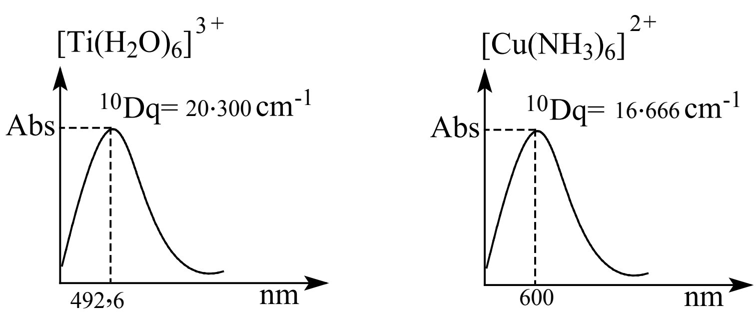
Como água é um ligante doador **σ** podemos representar o complexo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ pelo seguinte diagrama simplificado de orbitais moleculares:



A transição relacionada com a cor violeta deste complexo está representada a seguir:



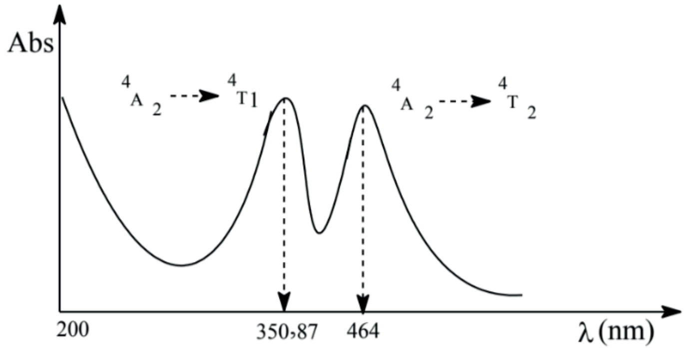
Considerando-se a única banda de absorção, em complexos octaédricos de configurações d^1 e d^9, como em $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ e $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ ($\lambda_{max} \approx 600$ nm ≈ 16.666 cm^{-1}), a posição dessas bandas no espectro eletrônico é uma medida direta (em unidades cm^{-1}) de 10 Dq conforme as representações para o espectro eletrônico destes complexos na seguinte figura. Essa transição (dxy → $dx^2 - y^2$) corresponde a 10 Dq nos complexos octaédricos, mas os espectros eletrônicos destes dois complexos também exibem um ombro (ombro é uma banda mal resolvida pelo equipamento) em alta energia, conforme previstas pelo *teorema Jahn-Teller*, mas não foram representados a seguir.

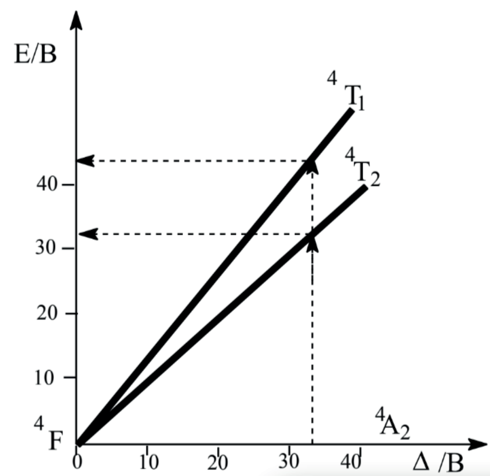


Exercício de autoavaliação: Demonstre, utilizando o *teorema Jahn-Teller*, que podemos prever outras transições, além da transição principal (dxy → $dx^2 - y^2$), para os complexos $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ e $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$.

Para o cálculo de 10 Dq, em outros casos de transições d-d (d^2 a d^8) será necessário utilizar, além do espectro eletrônico experimental do complexo e do respectivo *diagrama quantitativo de Tanabe e Sugano* e a regra de seleção $\Delta S = 0$.

Considere novamente a representação do espectro eletrônico para o complexo $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$(sistema d^3) e o respectivo diagrama d^3 de Tanabe e Sugano. Observe as duas bandas d-d na região visível do espectro e as respectivas atribuições para as *transições eletrônicas*, conforme a análise a partir do digrama de Tanabe e Sugano.





As atribuições para a originam das duas bandas foram realizadas por tentativas, considerando o *diagrama de Tanabe e Sugano* e a partir da *regra de seleção* ΔS=0, ou seja, a variação da multiplicidade de spin, resultante da transição, deve ser igual a 0.

Note, no diagrama anterior, que o termo do estado fundamental (^4F) do íon livre foi desdobrado nos termos $^4T_2$ e $^4T_1$, devido ao campo dos ligantes no complexo e que (^4F) do íon livre foi transformado no termo $^4A_2$ (no complexo octaédrico). Portanto, o termo $^4A_2$ representa o estado fundamental do complexo octaédrico para um sistema d^3. Consulte o Apêndice 1.

Para o cálculo de 10 Dq do complexo $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, pode-se utilizar o seguinte procedimento: (a) calcule a relação entre as energias das bandas I e II no espectro eletrônico experimental do complexo octaédrico: $28.500\ cm^{-1}$ ¸ $21.550\ cm^{-1}$ = 1,32; (b) localize no eixo Δ/B = 32,8 do *diagrama de Tanabe e Sugano*, como o único ponto que conduz a E_1/B e E_2/B, de modo que satisfaça a relação entre as energias das bandas no espectro eletrônico do complexo; (c) calcule B= *parâmetro de Racah*, para o complexo. Este parâmetro, que indica a *repulsão intereletrônica* no complexo, será posteriormente comparado com o valor tabelado para a *repulsão intereletrônica* no íon livre, para se ter uma idéia sobre a natureza das suas ligações químicas.

Localize novamente no diagrama $E_1/B = 32{,}8 \Rightarrow B \approx 657\ cm^{-1}$ e $E_2/B = 43{,}7 \Rightarrow B \approx 652\ cm^{-1}$. Portanto, $B_{médio} \approx 654{,}5$; (d) calcule $\Delta_{Oh} = 10\ Dq$. Sendo $\Delta/B = 32{,}8 \Rightarrow 10\ Dq \approx 21.468\ cm^{-1}$. Considerando que o cálculo de B do complexo para as duas bandas indicou valores próximos, concluímos que a atribuição para as *transições eletrônicas* que originaram as bandas I e II está correta. Caso o valor para B seja muito discrepante ($\Delta B > 50\ cm^{-1}$), deve-se levantar e testar outras hipóteses para as transições eletrônicas e realizar novos cálculos.

> Observe que nos *diagramas de Tanabe e Sugano*, disponíveis ao final deste capítulo, as energias dos estados eletrônicos se encontram no eixo vertical e a força do campo ligante no eixo horizontal. Observe que ocorrem linhas, quando não existem termos do mesmo tipo e curvas quando há repetição de termos. A linha base representa o estado de menor energia do complexo (estado fundamental) e todas as demais linhas representam estados excitados no complexo.

Comparando o valor calculado para $B_{médio} \approx 654{,}5\ cm^{-1}$ no complexo $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, com o valor tabelado para o íon $Cr^{3+} = 1030\ cm^{-1}$, pode-se concluir que a *repulsão intereletrônica* no complexo ficou diminuída, devido à *expansão da nuvem eletrônica*, o que indica uma natureza covalente nas ligações químicas do complexo. Portanto, nesse complexo os elétrons se encontram em orbitais moleculares expandidos, em relação aos orbitais atômicos no íon livre, sendo uma evidência experimental favorável ao tratamento das ligações químicas no complexo pela teoria do orbital molecular.

Apresentamos uma *série nefelauxética de ligantes*, indicando como eles provocam a expansão da nuvem eletrônica no complexo:

$F^- > H_2O >$ uréia $> NH_3 >$ en $\sim C_2O_4^{2-} > NCS^- > Cl^- \sim CN^- > Br^- > S^{2-} \sim I^-$.

Caso $B_{complexo} > B_{íon\ livre}$, poder-se-ia pensar em ligações com forte caráter iônico, o que modifica a teoria do orbital molecular e introduz a teoria do campo ligante. Ligantes iônicos, como F^-, normalmente provocam uma menor redução em B, enquanto que I^- que se liga covalentemente provoca uma maior redução em B.

> A substituição de um ligante NH_3, na esfera de coordenação do complexo $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, por um íon cloreto produz a espécie $[Cr(NH_3)_5(Cl)]^{2+}$ o que provoca modificações no espectro eletrônico, pois modificou a composição química e a simetria do complexo. Além das duas bandas d-d, o novo complexo $[Cr(NH_3)_5(Cl)]^{2+}$, apresenta uma terceira banda (em torno de 240 nm), com elevado e, devido a transferência de carga ligante → metal. O ligante Cl^-, utiliza principalmente elétrons s para realizar a ligação química, mas dispõe de elétrons p que não estando diretamente envolvidos na ligação química, quando irradiados em ≈ 240 nm, faz com que o complexo apresente a *transição de transferência de carga*.

- **Outros exemplos para o cálculo de 10 Dq**

Como vimos podemos utilizar o *diagrama de Tanabe e Sugano* para prever as transições d-d permitidas por spin ($\Delta S=0$) e as energias em um complexo octaédrico de um metal de transição para os casos de configurações d^2 a d^8.

d² (Estado fundamental = $^3T_{1g}$)

O espectro eletrônico do íon V^{3+}, em que esse íon é dopado com Al_2O_3 (alumina), apresenta 3 bandas principais com as seguintes freqüências: $\gamma1=17.400\ cm^{-1}$, $\gamma2=25.400\ cm^{-1}$ e $\gamma3=34.500\ cm^{-1}$. Temos as seguintes atribuições (confira utilizando a regra de seleção $\Delta S=0$) para as transições permitidas por spin, realizadas por tentativas:

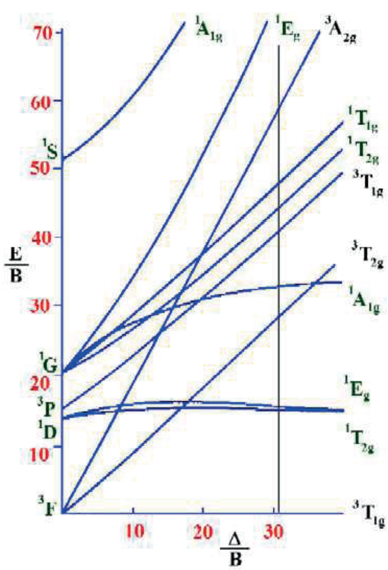
$^3T_{2g}$ <--- $^3T_{1g}$

$^3T_{1g}(P)$ <--- $^3T_{1g}$

$^3A_{2g}$ <--- $^3T_{1g}$

Observe que a notação acima, para uma *transição eletrônica,* é invertida em relação à utilizada neste volume*, mas essa notação é a* normalmente mais utilizada pelos espectroscopistas.

A razão entre as duas primeiras transições $(\gamma_2/\gamma_1) = 25.400 / 17.400 = 1,448$. Para se calcular o parâmetro de Racah (**B**) deve-se encontrar a posição no eixo horizontal = 1,448. Isso ocorre no diagrama em $\Delta/B = 30,9$. Trace uma linha vertical, a partir desse ponto e observe essa representação no seguinte *diagrama de Tanabe e Sugano* para d² em um complexo O_h.



Acompanhando a linha vertical, desde o termo para o estado fundamental até cruzar outros termos somos capazes de identificar as transições permitidas pela *regra de seleção*

ΔS= 0, ou seja, podemos prever e identificar o número total de transições d-d permitidas no complexo.

Em seguida, determine (no eixo vertical) a transição permitida por spin para γ1/B, γ2/B eγ3/B. No diagrama elas correspondem a 28,78; 41,67 e 59,68 respectivamente. Como conhecemos o valor de g_1, g_2 e g_3 podemos calcular o valor de **B**. Sendo $\gamma_1/B = 28{,}78$ e γ_1 = 17.400 cm^{-1} ⇒ B = 17.400/28,78 ou B=604,5cm^{-1}. Portanto, é possível calcular o valor de Δ.

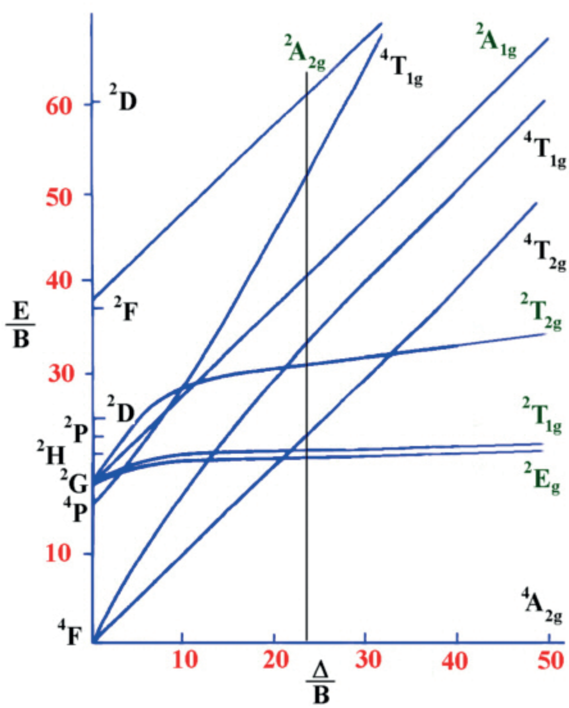
Sendo,Δ/B=30,9.Portanto,Δ=Bx30,9=18.680cm^{-1}.

d³ (Estado fundamental = $^4A_{2g}$)

Calcule o valor de **B** e de Δ para o íon Cr^{3+} no complexo $[Cr(H_2O)_6)]^{3+}$ sendo γ1=17.000 cm^{-1}, γ2=24.000 cm^{-1} e γ3=37.000 cm^{-1}. Podemos tentar relacionar as três transições com as seguintes atribuições permitidas pela regra ΔS= 0:

$^4T_{2g}$	<---	$^4A_{2g}$
$^4T_{1g}$	<---	$^4A_{2g}$
$^4T_{1g}(P)$	<---	$^4A_{2g}$

Pelas informações apresentadas γ2/γ1 = 24.000 / 17.000 = 1,412. Utilizando o diagrama para um sistema d³, posicionamos essa razão em Δ/B = 24,00.



Procedendo como no exemplo anterior,

γ1/B=24,00

$\gamma 2/B=33,90$

$\gamma 3/B=53,11$

Sendo, $\gamma 1=17.000\ cm^{-1}$, portanto na primeira transição permitida por spin temos 17.000 /B=24,00⇒B=17.000/24,00ouB=708,3cm^{-1}.Com esse valor podemos calcular o valor para Δ. Sendo Δ / B=24,00 ⇒Δ = B x 24,00 = 708,3 x 24,00 = 17.000 cm^{-1}.

Note que nos diagramas relacionados aos sistemas **d^4, d^5, d^6 e d^7**, ocorrem uma descontinuidade, o que corresponde ao ponto onde a energia de emparelhamento se iguala a Δ/B. Nesse ponto ocorre a inversão do estado de spin no metal. À esquerda, em que $\Delta/B < P$, corresponde a spin alto e à direita, em que $\Delta/B > P$, corresponde a spin baixo. Portanto, é necessário atentar para a composição química do complexo, consultar a *série espectroquímica de metais* e de ligantes, para uma escolha acertada da região do *diagrama de Tanabe e Sugano* que se deve utilizar para a atribuição das transições **d–d** que ocorrem nos complexos octaédricos dos metais de transição.

2.3.4 -TRANSIÇÕES d-d E O CÁLCULO DE 10 Dq EM COMPLEXOS TETRAÉDRICOS

Considerando que Δ_{Td} é pequeno, em relação a Δ_{Oh}, os complexos tetraédricos são de spin alto e como o desdobramento do campo cristalino em complexos T_d é o inverso em relação à complexos O_h utiliza-se, com boa aproximação, o diagrama d^{10-n} O_h para a configuração d^n T_d. Exemplos: d^2 O_h ⇒ d^8 T_d; d^3 O_h ⇒ d^7 T_d, etc..

Para o cálculo de 10 Dq de um complexo tetraédrico, considera-se como se fosse octaédrico (para ser possível a utilização do *diagrama de Tanabe e Sugano*, que foi concebido para complexos O_h) e assim os dados experimentais do complexo T_d devem ser transformados em dados O_h. Considerando que 10 Dq $T_d \approx 4/9$ 10 Dq O_h, todos os resultados obtidos devem ser transformados de volta para dados tetraédricos, mas como essas situações são menos importantes, em relação à simetria O_h, não serão exercitadas aqui.

Nosso objetivo foi de que o cálculo de 10 Dq possa confirmar e/ou indicar a estrutura do complexo. Para tanto, conhecendo-se a composição química do complexo, devemos partir da hipótese de uma estrutura octaédrica (simetria O_h), entretanto, atualmente, quando se dispõe da estrutura da molécula através de dados de difração de raios X em monocristal (admitindo-se que a estrutura não sofre mudança em solução), esse cálculo tem sido realizado mais como meta didática, ou seja, como treinamento de estudantes nesse tipo de formalismo do que propriamente com o objetivo da caracterização de complexos.

Entretanto, mesmo se conhecendo a estrutura cristalino-molecular do complexo, precisa-se investigar se ele não sofre reação química com o solvente, quando em solução! Mas, quando não é possível se conseguir monocristal adequado para a análise de difração de raios X, torna-se importante uma caracterização espectroscópica completa do composto para se tentar propor a sua estrutura molecular.

Seria interessante, em termos experimentais, obter também o espectro eletrônico do composto no estado sólido, além do espectro obtido em solução, para comparar se houve ou não mudança no espectro no estado sólido em relação ao espectro em solução. Em caso afirmativo isso se constituiria em uma evidência para uma mudança estrutural e/ ou de composição química, ao passar do estado sólido para a solução, devido a possíveis reações químicas envolvendo o soluto e o solvente.

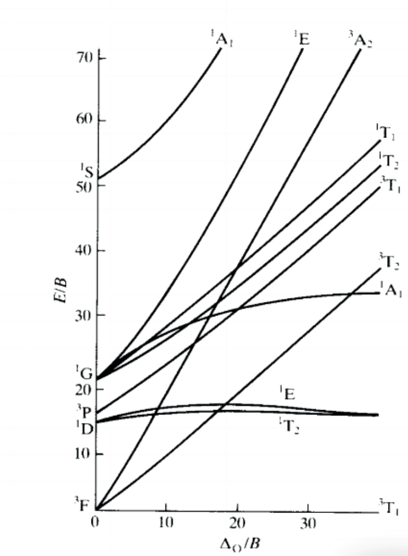
Espera-se, para transições d-d, que diferentes solventes não afetem o espectro eletrônico do complexo, pois são transições internas. Esta observação indica também que é importante o registro do espectro eletrônico do complexo em diferentes solventes para se ter certeza que a mudança do solvente não afeta a posição da(s) banda(s) d-d.

De fato, na maioria dos artigos científicos atuais é comum se encontrar uma análise espectroscópica apenas qualitativa, com a atribuição de cada *transição d-d* e o respectivo valor de ε do complexo, pois outras técnicas de análise podem colaborar com a determinação da estrutura do complexo. Portanto, torna-se importante a determinação experimental de e, pois, de acordo com as regras de seleção para a espectroscopia eletrônica, é necessário correlacionar as bandas de baixa intensidade no espectro com *transições d–d*.

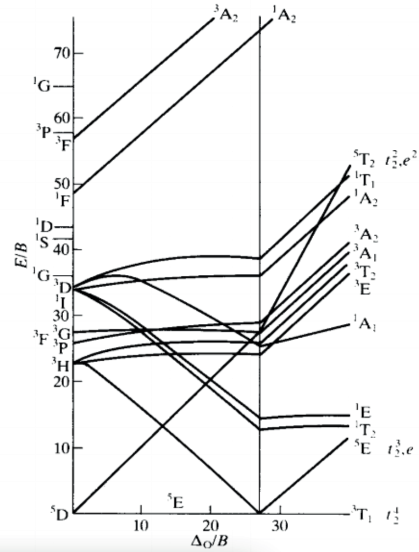
Assim, comparando as bandas que ocorrem no espectro experimental do complexo com as transições previstas pela análise das possibilidades para essas transições, no correspondente *diagrama de Tanabe e Sugano*, possibilita ao pesquisador decidir se o complexo analisado apresenta estrutura octaédrica ou pseudo octaédrica ou outra coordenação. Desse modo, consideramos importante que você desenvolva a capacidade de prever (em uma análise qualitativa), a partir da utilização da regra de seleção $\Delta s = 0$ (para transição d - d) e do respectivo *diagrama de Tanabe e Sugano*, o número e a origem das *transições eletrônicas* relacionadas com as bandas d-d, pois o domínio experimental-teórico faz parte da formação de químicos.

Tanable - Sugano

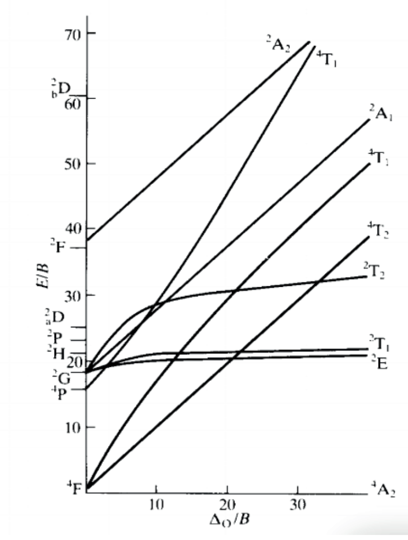
d^2


E/B
Δ_O/B
0
10
20
30
40
50
60
70
¹S
¹G
³P
¹D
³F
¹A₁
¹E
³A₂
¹T₁
¹T₂
³T₁
³T₂
¹A₁
¹E
¹T₂
³T₁

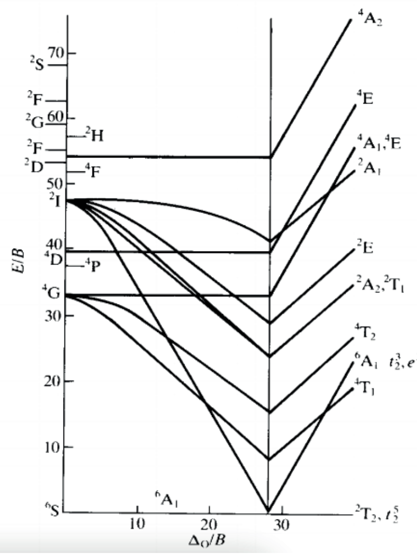
d^4


E/B
Δ_O/B
10
20
30
40
50
60
70
¹G
³P
³F
¹F
¹D
¹S
¹G
³D
¹I
³G
³F
³P
³H
⁵D
³A₂
¹A₂
⁵T₂ t₂²,e²
¹T₁
¹A₂
³A₂
³A₁
³T₂
³E
¹A₁
¹E
¹T₂
⁵E t₂³,e
⁵E
³T₁ t₂⁴

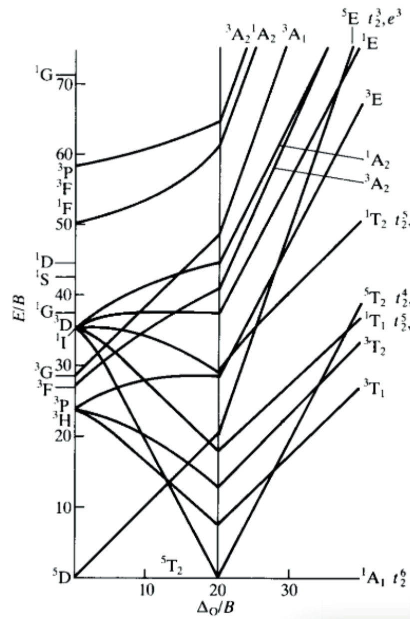
d^3


E/B
Δ_O/B
10
20
30
40
50
60
70
²D
²F
²D
²P
²H
²G
⁴P
⁴F
²A₂
⁴T₁
²A₁
⁴T₁
⁴T₂
²T₂
²T₁
²E
⁴A₂

d^5

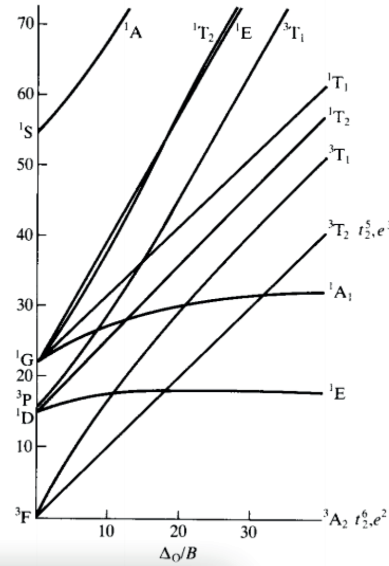

E/B
Δ_O/B
10
20
30
40
50
60
70
²S
²F
²G
²H
²F
²D
⁴F
²I
⁴D
⁴P
⁴G
⁶S
⁶A₁
⁴A₂
⁴E
⁴A₁,⁴E
²A₁
²E
²A₂,²T₁
⁴T₂
⁶A₁ t₂³,e²
⁴T₁
²T₂, t₂⁵

d^6



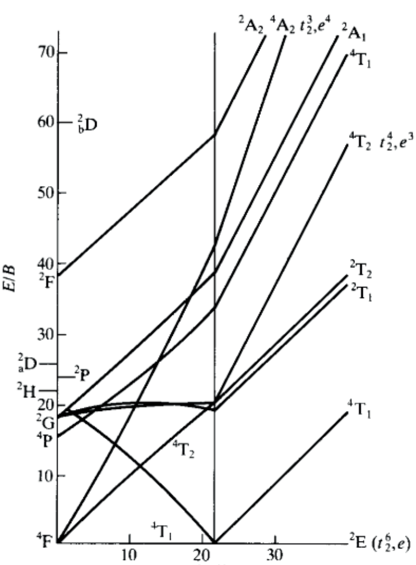
E/B
Δ_O/B
⁵D
⁵T₂
¹A₁ t₂⁶
³T₁
³T₂
¹T₁ t₂⁵,e
⁵T₂ t₂⁴,e²
¹T₂ t₂⁵,e
³A₂
¹A₂
³E
¹E
⁵E t₂³,e³
³A₂ ¹A₂ ³A₁

d^8



Δ_O/B
³F
¹D
³P
¹G
¹S
¹A
¹T₂
¹E
³T₁
¹T₁
¹T₂
³T₁
³T₂ t₂⁵,e³
¹A₁
¹E
³A₂ t₂⁶,e²

d^7



E/B
Δ_O/B
⁴F
⁴P
²G
²H
²P
²F
⁴T₁
⁴T₂
²E (t₂⁶,e)
⁴T₁
²T₁
²T₂
⁴T₂ t₂⁴,e³
⁴T₁
²A₂ ⁴A₂ t₂³,e⁴ ²A₁

- **Exercícios propostos**

1. O espectro eletrônico do ânion complexo $[CoF_6]^{3-}$ apresenta uma banda d-d, em 13.000 cm^{-1}.

a. Utilize o diagrama adequado de Tanabe e Sugano e faça a atribuição para a transição que origina essa banda.

b. Qual seria a cor desse complexo?

2. Considere o cátion complexo $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Caso esse complexo seja dissolvido em diferentes solventes, o que você espera sobre a posição do λ_{max} das bandas relacionadas com as *transições eletrônicas* no complexo? Justifique.

3. Considere os complexos $[V(H_2O)_6]^{3+}$ e $[V(H_2O)_6]^{2+}$. Utilize o diagrama apropriado de Tanabe e Sugano e indique as possíveis *transições eletrônicas* esperadas para cada complexo.

4. Nos complexos de lantanídeos e também de actinídeos as bandas f-f são estreitas, mas as bandas d-d de complexos de metais de transições são largas. Explique essas diferenças.

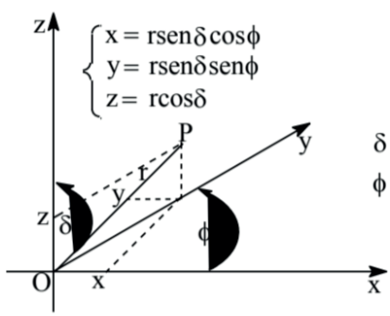
5. Quantas transições d–d você espera para os complexos $[V(H_2O)_6]^{3+}$; $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$; $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$? Faça as respectivas atribuições para as bandas d-d.

APÊNDICE 1: DESDOBRAMENTO DOS TERMOS EM UM AMBIENTE OCTAÉDRICO

Considerando um complexo de simetria octaédrica, de um íon metálico da série de transição, podemos afirmar que os termos do íon livre (em uma simetria esférica) serão desdobrados, por exemplo, para um sistema d^2 o termo $^3F \rightarrow {}^3A_2g + {}^3T_1g + {}^3T_2g$, conforme será deduzido através de operações matemáticas da teoria de grupo.

Focando a nossa análise nos orbitais do subnível d, devemos utilizar o conjunto das 5 funções de onda para esses orbitais como base para a representação do grupo de ponto O_h e determinar a maneira como o conjunto de orbitais d sofre desdobramento nesse ambiente. Isso significa que devemos encontrar os elementos da matriz que expresse o efeito sobre o conjunto de funções de onda, para as operações de simetria no grupo de ponto O_h. Os caracteres dessa matriz serão os caracteres da representação pretendida. Para tanto, necessitamos rever a questão da representação matricial das operações de simetria.

Considerando que as funções de onda para um único elétron apresentam uma forma geral semelhantes as do átomo de hidrogênio, em que $\psi_{total} = R(r).\ \Theta(\delta).\ \Phi(\phi).\ \psi_s$,, portanto ψ_{total} pode ser representada por um produto de 4 funções: a função radial (R(r), que depende apenas da distância (r) até o núcleo; 2 funções angulares e $\Theta(\delta)$) e $\Phi(\phi)$), que dependem dos ângulos δ e ϕ (veja a figura a seguir) e uma função spin (ψ_s), que é independente das coordenadas espaciais (r, δ e ϕ).



δ = ângulo entre o eixo z e a linha OP

ϕ = ângulo entre o eixo x e a projeção da linha OP no plano xy

Como a função de spin é independente da função orbital (parte angular da função de onda), não entrará na análise. Do mesmo modo, como a função radial não muda com as operações de simetria, também não será considerada na análise. Com relação à parte angular de ψ, a função $\Theta(\delta)$, depende do ângulo d e como todas as rotações ocorrem em z e esse ângulo d não muda, portanto apenas $\Phi(\phi)$ (de acordo a representação para o sistema de coordenadas polares/cartesianas na figura anterior) mudará com uma rotação em z.

Considerando que o subgrupo O é mais simples em relação ao conjunto de operadores do grupo de ponto O_h, será utilizado o grupo rotacional puro (O) nesta análise.

Para o conjunto dos 5 orbitais d com apenas um elétron, a função $\Phi(\phi)$ é dada pela seguinte expressão:

$\Phi(\phi) = e^{im\phi}$

Lembrando que no conjunto de orbitais d, l = 2 ⇒ ml = +2, +1, 0, -1, -2 (2l +1 valores) e realizando uma rotação da função $\Phi(\phi)$ em um ângulo $\alpha \Rightarrow \Phi(\phi) + \alpha = e^{im(\phi+\alpha)}$.

Portanto, após uma rotação de um ângulo α, o conjunto de orbitais d sofrerá a seguinte transformação:

$$\begin{bmatrix} e^{2i\phi} \\ e^{i\phi} \\ e^{0} \\ e^{-i\phi} \\ e^{-2i\phi} \end{bmatrix} \xrightarrow[\text{de um ângulo } \alpha]{\text{Rotação em z}} \begin{bmatrix} e^{2i(\phi+\alpha)} \\ e^{i(\phi+\alpha)} \\ e^{0} \\ e^{-i(\phi+\alpha)} \\ e^{-2i(\phi+\alpha)} \end{bmatrix}$$

A matriz necessária para esta transformação tem a seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} e^{2i\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{0} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-2i\alpha} \end{bmatrix}$$

Esta matriz, de 5 dimensões, se aplica aos orbitais do subnível d (l = 2), mas generalizando para 2l+1 dimensões (l = 0 → s; l = 1 → p, etc.), temos:

$$\begin{bmatrix} e^{li\alpha} & 0 & \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & e^{(l-1)i\alpha} & \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot\ \cdot\ \cdot & e^{(1-l)i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot & e^{-li\alpha} \end{bmatrix}$$

⟸ Representação matricial para a rotação em z, de um ângulo α, da função $\Phi(\phi)$.

A soma da diagonal dessa matriz = caractere da matriz, conduz à seguinte expressão:

$$X(\alpha) = \frac{\text{sen}\,(l + 1/2)\alpha}{\text{sen}\,\alpha/2}$$

$(\text{para } \alpha \neq 0)$

Exemplos:

i) para C_2 $(\alpha = \pi)$

$$X(C_2) = \frac{\text{sen}\, 5\pi/2}{\text{sen}\pi/2} = 1$$

$$X(C_3) = \frac{\text{sen}\, 5\pi/3}{\text{sen}\pi/3} = -1$$

iii) para C_4

$$X(C_4) = \frac{\text{sen}\, 5\pi/4}{\text{sen}\pi/4} = -1$$

Para o grupo rotacional puro (O), temos os seguintes caracteres redutíveis:

O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$
Γ_d	5	-1	1	-1	1

$\Longrightarrow$ E + T_2

(para o grupo de ponto Oh = Eg + T_2g)

Concluímos que o conjunto de orbitais d (degenerados em um íon livre, de simetria esférica), se desdobra em um ambiente químico de simetria O_h em E_g + T_2g. A mesma análise se aplica a outras simetrias.

Considerando que o ambiente químico (O_h, por exemplo, ou em outras simetrias), não interage com o spin eletrônico, portanto todos os estados em que um termo é desdobrado terão a mesma multiplicidade de spin do íon livre. Exemplo para d^2: $^1D \rightarrow {}^1Eg + {}^1T_2g$; $^3F \rightarrow {}^3A_2g + {}^3T_1g + {}^3T_2g$. Consulte os diagramas de Tanabe-Sugano para observar o desdobramento dos níveis e termos (d^2 a d^8) em um ambiente de simetria O_h.

APÊNDICE 2:APLICAÇÃO DOS OPERADORES DE PROJEÇÃO E A TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

De acordo com Schrödinger, para se obter toda a informação sobre elétrons, em átomos e moléculas, dependemos da resolução da equação **$\hat{H}\psi$ = Eψ**. De fato a equação de Schrödinger tem sido resolvida de maneira exata apenas para o átomo de hidrogênio, mas de maneira aproximada, embora satisfatória, para hidrogenoídes e para o íon H_2^+. Entretanto, considerando átomos polieletrônicos e moléculas a solução da equação de Schrödinger é necessariamente aproximada e matematicamente sofisticada (mesmo para H_2), isto é, à medida que os sistemas químicos se tornam mais complexos essa aproximação se torna mais refinada.

Assim, outros termos devem ser considerados no operador Hamiltoniano, as respectivas funções de onda se tornam mais elaboradas e chega-se a um ponto de elevada sofisticação matemática no enfoque quântico. Por outro lado, baseado em aspectos de simetria molecular, o modelo da combinação linear de orbitais atômicos (que é um modelo quântico, que também é uma aproximação para a construção de orbitais moleculares), parece se tornar mais intuitivo.

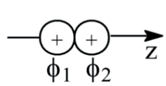
Aplicaremos *operadores de projeção*, que é um enfoque qualitativo, para apresentar a sistemática e realizar essa tarefa. Essa é uma ferramenta da teoria de grupo, para gerar as funções de onda moleculares e os respectivos desenhos das simetrias dos orbitais moleculares.

Para moléculas homonucleares pode-se, em primeira aproximação, desprezar a mistura de orbitais e realizar a combinação linear de orbitais atômicos de mesma simetria para se obter os orbitais moleculares ligantes e antiligantes no composto analisado. Para exercitar a nossa visão tridimensional de moléculas e demonstrar a aplicação dos *operadores de projeção* escolhemos H_2 e B_2H_6 (diborano).

I: H_2

Utilizando aspectos de simetria molecular devemos chegar a um diagrama qualitativo de orbital molecular e as correspondentes funções de onda orbital para a molécula de hidrogênio. Em seguida será utilizada a técnica dos operadores de projeção para a construção do desenho das simetrias dos orbitais moleculares.

O grupo de ponto para H_2 é $D_{\infty h}$. Utilizando a seguinte base vetorial e aplicando os operadores de simetria desse grupo de ponto, chega-se aos caracteres redutíveis que devem ser reduzidos mediante uma inspeção direta na tabela de caracteres do grupo de ponto da molécula, conforme se encontram a seguir.



$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty$	∞C_2	
Γ_{ϕ_1,ϕ_2}	2	2	2	0	0	0	$\Longrightarrow$ σg^+, σu^+

Por convenção, quando nos referimos a orbitais atômicos utilizamos letras minúsculas (s,p,d,f,...), mas para termos atômicos são utilizadas letras maiúsculas (S,P,D,F,...). Do mesmo modo, por convenção, utilizamos letras minúsculas (σ_g^+, σ_u^+,...), para a representação irredutível e letras maiúsculas (Σ_g^+, Σ_u^+,...), para a representação na tabela de caracteres ou para termos moleculares.

Os caracteres irredutíveis para H_2 (σ_g^+, σ_u^+), indicam que realizando a combinação linear de ϕ_1 e ϕ_2, que representam os orbitais atômicos nos átomos de hidrogênio, devem-se gerar 2 orbitais moleculares cujas simetrias são iguais às simetrias de ϕ_1 e ϕ_2. Portanto, “os orbitais moleculares devem apresentar simetrias correspondentes as representações irredutíveis do grupo de ponto da molécula” (F. A. Cotton – **Chemical Application of Group Theory**, Willey Interscience, New York, 1971).

Esse teorema indica a combinação linear entre ϕ_1 e ϕ_2 tal que uma das combinações (ϕ_1 + ϕ_2) apresenta simetria Σ_g^+ e a outra combinação (ϕ_1 - ϕ_2) apresenta simetria Σ_u^+. Utilizando *operadores de projeção* podemos gerar essas combinações lineares e os respectivos desenhos das simetrias dos orbitais moleculares. Devemos, portanto, operar separadamente em ϕ_1 ou em ϕ_2 a partir da base vetorial estabelecida no problema, para Σ_g^+ e Σ_u^+.

- **Utilização dos operadores de projeção em H_2**

i) Σ_g^+

$$P\sigma_g^+\phi_1 = (1)E\phi_1 + (1)2C\infty\phi_1 + (1)\infty\sigma_v f_1 + (1)i\phi_1 + (1)2S\infty\phi_1 + (1)\ \infty C_2\phi_1$$

$$= \phi_1 + \phi_1 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_2 + \phi_2$$

$$= 3\phi_1 + 3\phi_2$$

Note que utilizando os operadores E, C∞ e σ_v, na base vetorial estabelecida na análise, não altera ϕ_1, mas quando se utilizam i, S∞ e C_2, ϕ_1 se transforma em ϕ_2.

Normalizando,

$\psi = 1 / \sqrt{}(\phi_{1+}\phi_2)$



Para que as funções de probabilidade de orbital molecular tenham significado físico devem ser normalizadas para a unidade, ou seja, correspondendo à possibilidade unitária de que um elétron irá ser encontrado em alguma região do espaço. A condição matemática para que isso ocorra é dada pela seguinte integral, em que $\psi_i^2{}_{(x,y,z)}$ representa a probabilidade de um elétron em ψ_i se encontrar em um ponto de coordenadas x,y,z.

$\int\psi_i^2 d\tau = 1$

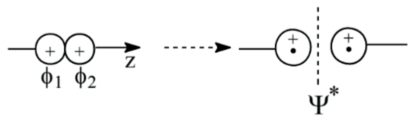
i) Σ_u^+

$P\sigma_u^+\phi_1 = (1)E\phi_1 + (1)2C\infty\phi_1 + (1)\infty s_v\phi_1 + (-1)i\phi_1 + (-1)2S\infty\phi_1 + (-1)\infty C_2\phi_1$

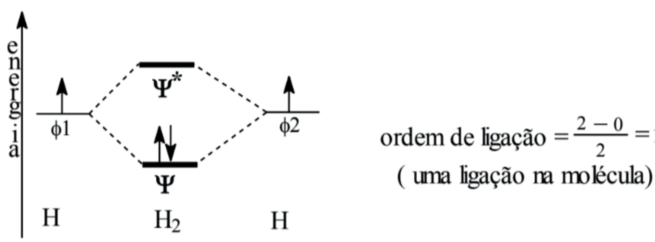
$= \phi_1 + \phi_1 + \phi_1 - \phi_2 - \phi_2 - \phi_2$

$= 3\phi_1 - 3\phi_2$

Normalizando, $\psi^* = 1 / \sqrt{}(\phi_{1\,-}\,\phi_2)$



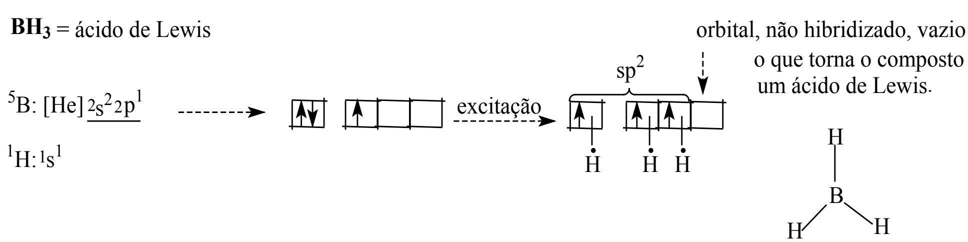
Fazendo a combinação linear dos orbitais atômicos de mesma simetria resulta no orbital molecular ligante (ψ, que representa o estado fundamental na molécula) e antiligante (Y^*, que representa o primeiro estado excitado na molécula), conforme representados a seguir.



II: B_2H_6

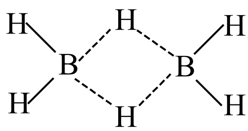
Serão realizadas duas análises, uma completa e outra simplificada, para se comparar os resultados da construção de orbitais moleculares no diborano (B_2H_6) que é considerado um "sistema deficiente de elétrons", mas antes faremos algumas considerações sobre esse composto.

Seria possível explicar a formação do composto B_2H_6, do ponto de vista da teoria da ligação de valência? Baseado em sua fórmula química, B_2H_6 corresponde ao dobro do número de átomos em relação ao composto BH_3, então vamos demonstrar as ligações químicas em BH_3 para depois tentar deduzir a estrutura de Lewis para B_2H_6.



O resultado foi surpreendente, isto é, não seria possível se obter B_2H_6 a partir de 2 BH_3, pois falta um elétron em cada fragmento BH_3, para se unir as duas partes, entretanto

o composto existe e apresenta a seguinte estrutura:



$\mathbf{B_2H_6}$

Considerando que BH_3 é um ácido de Lewis (note que existe um orbital vazio, não hibridizado em BH_3) seria possível a reação com hidreto (H^- = uma base de Lewis), para formar a espécie $[BH_4]^-$. $NaBH_4$ é um produto comercial utilizado na síntese do B_2H_6, através do tratamento com H_3PO_4 85% e BF_3, conforme as seguintes reações:

Reações para a síntese do diborano

$$NaBH_4 + H_3PO_4 \longrightarrow {}^{1}/{}^{2}\, B_2H_6 + H_2 + NaH_2PO_4$$

$$3NaBH_4 + 4\,BF_3 \xrightarrow[\text{eter}]{} 3\,NaBF_4 + 2\,B_2H_6$$

Portanto, a síntese deste composto não é tão simples e as ligações químicas em B_2H_6 não podem ser descritas pela teoria de Lewis (regra do octeto) nem pela teoria de Pauling (ligação de valência), pois ambas utilizam o conceito de 2 elétrons por ligação química, devendo-se utilizar a teoria do orbital molecular (Pauling, Slater, Hund e Mulliken) para descrever as ligações químicas no diborano.

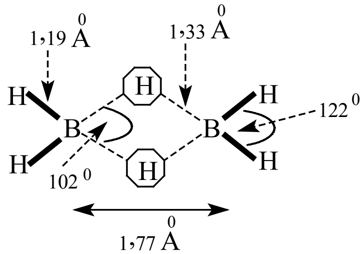
> Perceba na representação da estrutura de B_2H_6 que existem 2 átomos de "hidrogênio fazendo uma ponte de ligação" entre 2 átomos de boro e isso não seria permitido pela teoria de Lewis nem pela teoria da ligação de valência que utilizam o padrão de dois elétrons por ligação química.

- **B_2H_6**: um "sistema deficiente de elétrons"?

Algumas reações químicas realizadas com o composto diborano indicavam que os átomos de hidrogênio não são todos equivalentes, pois apenas quatro deles podem ser substituídos por grupos CH_3. A substituição dos outros 2 átomos leva à desintegração da molécula. A falta de equivalência entre todos os átomos de hidrogênio no diborano foi demonstrada por Ressonância Magnética Nuclear e também através de experimentos com difração de raios X a baixa temperatura e por difração de elétrons. Através dessas técnicas pode-se demonstrar que a molécula apresenta 4 átomos de hidrogênio terminais e 2 de hidrogênio ponte.

Esses dois átomos de hidrogênio ponte (um hidrogênio acima e o outro abaixo do plano formado por 4 hidrogênios e os 2 átomos de boro) se ligam aos 2 boros, de acordo com a seguinte representação para a estrutura do diborano. Apresentamos a seguir alguns dados para comprimentos e ângulos de ligação em B_2H_6 (1Å = 10^{-10} m), pois são importantes

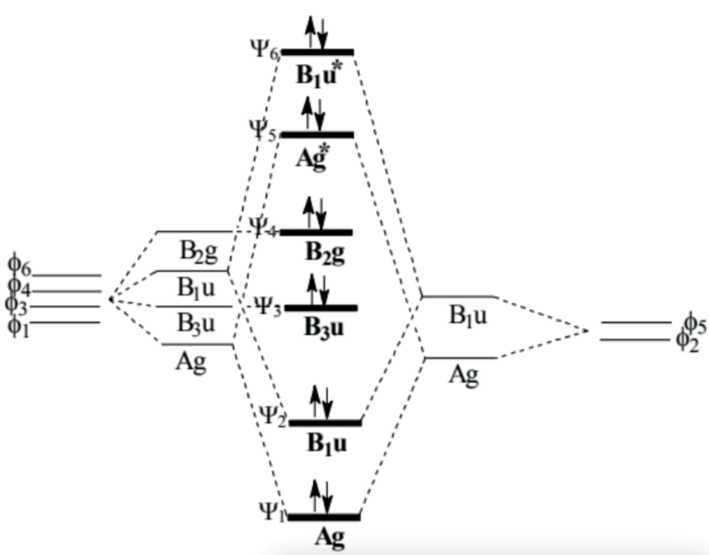
para a análise de suas ligações químicas.

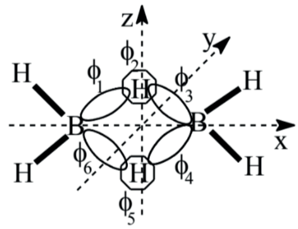


O ângulo H – B – H terminal ≈ 120°, sugere que as ligações são formadas através do enlace entre os orbitais 1s dos átomos de hidrogênio e orbitais híbridos sp^2 do boro. De acordo com os modelos convencionais, de Lewis e de Pauling, é necessário no mínimo, n–1 ligações e 2(n–1) elétrons disponíveis em átomos para formar moléculas. No caso, B_2H_6 seriam necessários 14 elétrons, mas de fato somente 12 elétrons estão disponíveis e sendo assim (por estes enfoques teóricos), diborano pode ser considerado como um *sistema deficiente de elétrons*.

Portanto, a estrutura de B_2H_6, somente pode ser compreendida em termos da de localização de elétrons em orbitais envolvendo multicentros atômicos (orbitais moleculares), o que expande o conceito de ligação química.

Enquanto que a teoria do orbital molecular enfatiza a de localização de elétrons em todos os orbitais na molécula, os modelos de Lewis e de Pauling utilizam dois elétrons fixos por ligação química. O seguinte diagrama qualitativo de orbitais moleculares, que será demonstrado depois ilustra a distribuição eletrônica em B_2H_6.



• Explicando a construção do diagrama:
1. Utilizamos a seguinte base vetorial simples em que ϕ_1, ϕ_3, ϕ_4 e ϕ_6 representam os orbitais atômicos (híbridos sp^2) dos dois átomos de boro e ϕ_2 e ϕ_5 representam os orbitais 1s dos dois átomos de hidrogênio ponte;

2. Utilizando teoria de grupo aplicada a Química, podemos deduzir a simetria (Ag, B_3u, B_1u e B_2g), desses orbitais atômicos, conforme apresentadas no diagrama;
3. Realizando a combinação linear de orbitais atômicos de mesma simetria, ou seja, Ag se combina com Ag, B_1u se combina com B_1u, geramos os orbitais moleculares ligantes e antiligantes e como não existe nos átomos de hidrogênio ponte orbitais de simetria B_3u e B_2g essa combinação linear não poderia ser realizada. Portanto, esses dois orbitais (localize B_3u e B_2g no diagrama de orbital molecular anterior) são classificados como não ligantes, isto é, não contribuem para a ordem de ligação na molécula.
4. Os símbolos ψ_1, ψ_2, ψ_3,..., ψ_6, representam a função de onda para os orbitais moleculares em B_2H_6.

Exercícios de autoavaliação: 1) Calcule a ordem de ligação em B_2H_6 e comente sobre o resultado; 2) Baseado no diagrama de orbital molecular para B_2H_6 seria possível o composto $[B_2H_7]^-$? Explique a sua resposta.

Portanto, de acordo com a teoria de orbitais moleculares, todos os orbitais disponíveis na molécula B_2H_6 estariam preenchidos com elétrons, não havendo a necessidade de rotular o composto como “deficiente de elétrons”. Diborano é um gás inflamável que se decompõe na presença de água: $B_2H_6 + 6H_2O \rightarrow 2H_3BO_3$ (ácido bórico) + $6H_2$. Note que ocorreu redução em H_2O e oxidação em B_2H_6, o que demonstra o composto como um agente redutor.

O padrão de orbitais moleculares, para sistemas que envolvem o enlace de 3 orbitais atômicos híbridos é fundamental para o entendimento da química do boro. Tal sistema apresenta (ver o diagrama anterior) um orbital de forte *caráter ligante* (de simetria Ag), outro orbital de forte *caráter antiligante* (de simetria B_1u^*) e um orbital de *caráter não ligante* (de simetria B_3u), o que corresponde à metade do número de orbitais moleculares disponíveis em B_2H_6.

Portanto, são necessários apenas 2 elétrons para ligar 3 centros e caso existisse mais elétrons, não afetaria a força da ligação, ou seja, o termo "sistema deficiente de elétrons" se refere ao modelo de Lewis ou ao modelo da ligação de valência de Pauling em que se utilizam 2 elétrons para uma ligação entre dois átomos. Entretanto, de acordo com o modelo do orbital molecular, não existe em B_2H_6 essa deficiência de elétrons, pois existem elétrons suficientes para ocupar os orbitais moleculares ligantes.

Qualquer molécula que apresente orbital ligante vazio seria um forte agente oxidante, mas este não é o caso no composto B_2H_6, o que torna válido o tratamento das ligações químicas neste composto pela teoria do orbital molecular. Em 1976, William N. Lipscomb ganhou o Prêmio Nobel de Química pelos estudos que permitiram explicar a estrutura e a ligação química nos boranos.

(1) Dedução do diagrama de OM de B_2H_6 através de uma análise completa

Antes de utilizar os operadores de projeção, devemos proceder de acordo com a seguinte sistemática.

a. Identificar o grupo de ponto da molécula = D_2h.

b. Utilizar seis bases orbitais fixas para encontrar os caracteres redutíveis podendo ser reduzidos:

D_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
$\Gamma 4B_{hib}$	4	0	0	0	0	0	4	$0 \Rightarrow I$
$\Gamma 2H_{1s}$	2	2	0	0	0	0	2	$2 \Rightarrow II$

$$I = A_g + B_{2_g} + B_{1_u} + B_{3_u}$$

$$II = A_g + B_{1_u}$$

Lembre-se que mediante cada operação de simetria, do grupo de ponto D_2h, sobre as bases orbitais estabelecidas, caso a base permaneça fixa contribuirá com +1 (observe que os operadores E e σ_{xz} contribuem com um total de 4 pois permanecem 4 bases fixas), mas no caso em que a base mude de posição não haverá contribuição para a representação redutível e nesses casos o valor será igual a zero.

c. Reduzir essas representações para as correspondentes representações irredutíveis no grupo de ponto D_2h. Deve-se utilizar o *teorema da ortogonalidade* (localize esse teorema no livro **Chemical Application of Group Theory**, Willey Interscience, F. A. Cotton - New York, 1971), o que resulta em I = $A_g + B_{2g} + B_{1u} + B_{3u}$ para as 4 bases híbridas dos átomos de boro e II = $A_g + B_{1u}$ para as duas bases de orbitais 1s dos átomos de hidrogênio.

· Exemplo para a redução. Testar se existe alguma representação irredutível do tipo A_g.

Ag: 1 / 8 {(4x1x1) + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + (4x1x1) + 0} = $1A_g$

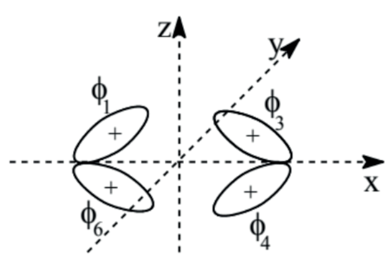
Portanto, existe em B_2H_6 uma base orbital de simetria A_g. Do mesmo modo devem-se testar todas as outras possibilidades de simetria orbital. Observe que o número 8 (ordem do grupo) corresponde ao somatório dos coeficientes dos operadores de simetria no grupo de ponto D_2h. Na operação, por exemplo, (4x1x1), que resulta no número 4 = representação redutível; 1= caractere na tabela de caracteres do grupo de ponto D_2h e o último número dessa multiplicação corresponde ao coeficiente do operador de simetria do grupo de ponto da molécula em estudo.

D_{2h}	E	$C_{2(z)}$	$C_{2(y)}$	$C_{2(x)}$	i	$\sigma_{(xy)}$	$\sigma_{(xz)}$	$\sigma_{(yz)}$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

A partir dessa análise foi possível se montar o diagrama qualitativo para B_2H_6, conforme apresentado anteriormente.

Finalmente, podemos aplicar os *operadores de projeção* para o desenho da simetria dos orbitais moleculares em B_2H_6. Devemos separar a tarefa em duas partes: i) operar com os orbitais híbridos dos átomos de boro; ii) operar com os orbitais 1s dos átomos de hidrogênio.

i) Considere a seguinte base orbital e as correspondentes operações, com os operadores de projeção, em ϕ_1, ϕ_3 , ϕ_4 e ϕ_6 (orbitais híbridos do boro) . O sinal + ou – refere-se à função de onda e não tem significado físico.



$$PA_g\phi_1 = 1E\phi_1 + 1C_{2z}\phi_1 + 1C_{2y}\phi_1 + 1C_{2x}\phi_1 + 1i\phi_1 + 1s_{xy}\phi_1 + 1s_{xz}\phi_1 + 1s_{yz}\phi_1$$

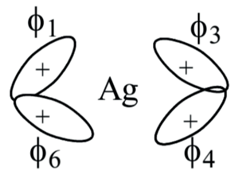
$$\phi_1 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_6 + \phi_4 + \phi_6 + \phi_1 + \phi_3$$

$$= 2\phi_1 + 2\phi_3 + 2\phi_4 + 2\phi_6$$

$$= 2(\phi_1 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_6)$$

$= \ 1 / \sqrt{4}\ (\phi_1+\phi_3+\ \phi_4+\phi_6) \ \Rightarrow 1/2\ (\phi_1+\phi_3+\phi_4+\phi_6)$

O coeficiente $1 / \sqrt{4}$ = Fator de normalização.

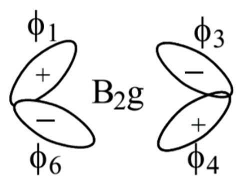


$PB_{2g}\phi_1 = 1E\phi_1 + (-1)C_{2z}\phi_1 + 1C_{2y}\phi_1 + (-1)C_{2x}\phi_1 + 1i\phi_1 + (-1)\sigma_{xy}\phi_1 + 1\sigma_{xz}\phi_1 + (-1)\sigma_{yz}\phi_1$

$\phi_1 - \phi_3 + \phi_4 - \phi_6 + \phi_4 - \phi_6 + \phi_1 - \phi_3$

$= 2\phi_1 - 2\phi_3 + 2\phi_4 - 2\phi_6$

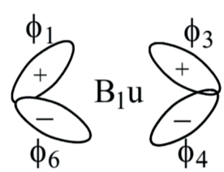
$= 2(\phi_1 - \phi_3 + \phi_4 - \phi_6) \Rightarrow 1/2\ (\phi_1 - \phi_3 + \phi_4 - \phi_6)$



$PB_{1u}\phi_1 = 1E\phi_1 + 1C_{2z}\phi_1 + (-1)C_{2y}\phi_1 + (-1)C_{2x}\phi_1 + (-1)i\phi_1 + (-1)\sigma_{xy}\phi_1 + 1\sigma_{xz}\phi_1 + 1\sigma_{yz}\phi_1$

$= \phi_1 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_6 - \phi_4 - \phi_6 + \phi_{1\,+}\ \phi_3$

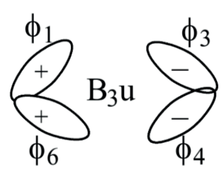
$= 2\phi_1 + 2\phi_3 - 2\phi_4 + 2\phi_6 \Rightarrow 1/2\ (\phi_1 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_6)$



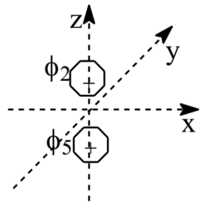
$PB_{3u}\phi_1 = 1E\phi_1 + (-1)C_{2z}\phi_1 + (-1)C_{2y}\phi_1 + 1C_{2x}\phi_1 + (-1)i\phi_1 + 1\sigma_{xy}\phi_1 + 1\sigma_{xz}\phi_1 + (-1)\sigma_{yz}\phi_1$

$= \phi_1 - \phi_3 - \phi_4 + \phi_6 - \phi_4 + \phi_6 + \phi_1 + \phi_3$

$= 2\phi_1 - 2\phi_3 - 2\phi_4 + 2\phi_6 \Rightarrow 1/2\ (\phi_1 - \phi_3 - \phi_4 + \phi_6)$



ii) Considere a seguinte base orbital e as correspondentes operações SALC's em ϕ_2 e ϕ_5 (orbitais 1s do hidrogênio).

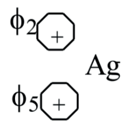


$PAg\ \phi_2 = 1E\phi_2 + 1C_{2z}\phi_2 + 1C_{2y}\phi_2 + 1C_{2x}\phi_2 + 1i\phi_2 + 1s_{xy}\phi_2 + 1s_{xz}\phi_2 + 1syz\phi_2$

$= \phi_2 + \phi_2 + \phi_5 + \phi_5 + \phi_5 + \phi_5 + \phi_2 + \phi_2$

$= 4\ \phi_2 + 4\ \phi_5$

$= 4\ (\phi_2 + \phi_5) \Rightarrow 1$ / Ö2 $(\phi_2 + \phi_5)$

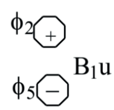


$PB_{1u}\phi_2 = 1E\phi_2 + 1C_{2z}\phi_2 + (-1)C_{2y}\phi_2 + (-1)C_{2x}\phi_2 + (-1)i\phi_2 + (-1)\sigma_{xy}\phi_2 + 1\sigma_{xz}\phi_2 + 1\sigma yz\phi_2$

$= \phi_2 + \phi_2 - \phi_5 - \phi_5 - \phi_5 - \phi_5 + \phi_2 + \phi_2$

$= 4\ \phi_2 - 4\ \phi_5$

$= 4\ (\phi_2 - \phi_5) \Rightarrow 1 / \sqrt{2}\ (\phi_2 - \phi_5)$

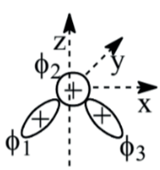


Considerando os desenhos obtidos em (i) e (ii), podemos realizar as combinações lineares que resultam nos orbitais moleculares ligantes, orbitais moleculares não ligantes e orbitais moleculares antiligantes, conforme representados a seguir.



(2) Dedução do diagrama de OM de B_2H_6 através de uma análise simplificada

Considere a seguinte base orbital, que corresponde a abaixar a ordem do grupo de ponto da molécula para C_{2v}:



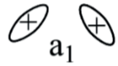
$C_{2}v$	E	C_2	$\sigma_{v}(xz)$	$\sigma_{v}(yz)$	
$\tau_{1}H(_{1}s)$	1	1	1	1	⟶ $1a_1$
$\tau_{2}B(hib)$	2	0	2	0	⟶ $1a_1 + b_1$

- Construção dos orbitais moleculares:

$Pa_1\phi_1 = (1)E\phi_1 + (1)C_2\phi_1 + (1)s_v(xz)\ \phi_1 + (1)s_v(yz)\ \phi_1$

$\phi_1 \quad + \phi_3 \quad + \quad \phi_1 \quad + \quad \phi_3 \quad \Rightarrow 2\phi_1 + 2\phi_3$

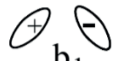
$= 2(\phi_1 + \phi_3) \quad \Rightarrow 1 / \surd\ 2\ (\phi_1 + \phi_3)$



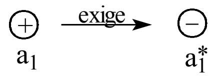
$Pb_1\phi_1 = (1)\phi_1 + (-1)\phi_3 + (1)\phi_1 + (-1)\phi_3 \Rightarrow 2\phi_1 - 2\phi_3$

$= 2(\phi_1 - \phi_3)$

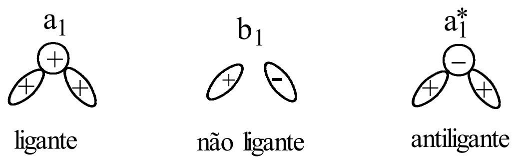
$=1 / \surd\ 2\ (\phi_1 - \phi_3)$



Para o hidrogênio: $Pa_1\phi_2 = (1)\phi_1 + (1)\phi_2 + (1)\phi_2 + (1)\phi_2 \Rightarrow 4\phi_2$
$= \phi_2$

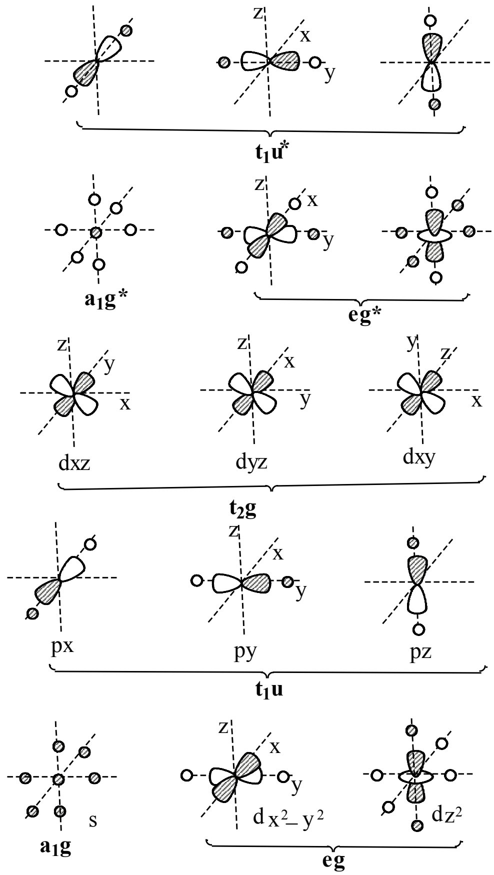


Juntando os desenhos:



Portanto, sistemas com 3 centros podem ser analisados por 2 métodos: análise completa ou análise simplificada, chegando-se a resultados consistentes com as propriedades da molécula.

Assim como foi realizada a análise da simetria dos orbitais moleculares para H_2 e B_2H_6, podemos utilizar os operadores de projeção para se obter o desenho da simetria dos orbitais moleculares para um complexo octaédrico, conforme são representados a seguir.



Exercício de autoavaliação: Utilizando operadores de projeção, faça a dedução do https://www.ufc.br/cultura-e-arte/equipamentos-culturais/2045-editora-da-ufc-edicoes-ufcdesenho das simetrias dos orbitais moleculares para um complexo octaédrico, conforme representados acima.

REFERÊNCIAS

1. SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3.ed., Porto Alegre: Bookman, 2003.

2. HUHEEY, J.E., KEITER, EA e KEITER, RI, **Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity**, 4a ed., Harper Collins, 1993.

3. DOUGIAS, B., McDANIEI, D. E., AIEXANDER, J., **Concepts and Models of Inorganic Chemistry**, 3a Ed., John Wiley & Sons, N. Y., 1994.

4. FARIAS, R. F. de (organizador), **Química de coordenação: fundamentos e atualidades** – Campinas: Editora Átomo, 2005.

5. COTTON, FA e WIIKINSON, G., **Advanced Inorganic Chemistry**, John Wiley & Sons, 5a ed., 1988.

CINÉTICA QUÍMICA, PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ATIVAÇÃO E MECANISMOS DE REAÇÕES INORGÂNICAS

3 I CINÉTICA QUÍMICA

Cinética Química é uma disciplina que historicamente pertence a Físico – Química e estuda as velocidades das reações químicas. Temos como objetivo discutir alguns tópicos sobre cinética química, quando surge uma pergunta inicial: por que o estudo cinético de uma reação química? A palavra ***cinética*** tem origem grega ***kinesis***, significando movimento e a partir dos dados cinéticos de uma reação é possível se ter idéias sobre um possível *mecanismo* da reação em estudo. Portanto o estudo cinético de uma reação tem objetivos mecanísticos e por isso iremos enfocar este tópico para utilizar os parâmetros cinéticos no estudo dos mecanismos das reações de interesse da Química Inorgânica.

3.1 Etapas de uma reação

Considere a reação entre bromometano e hidróxido de sódio (1), a 25ºC, em que a dupla seta entre os reagentes e os produtos indica que a reação se encontra em estado de equilíbrio químico:

$$CH_3CH_2Br_{(aq)} + H^-_{(aq)} \leftrightarrows CH_3CH_2OH_{(aq)} + Br^-_{(aq)} \quad (1)$$

Como que esta reação ocorre em uma única etapa, portanto o seu mecanismo é expresso pela equação estequiométrica:

$$CH_3CH_2Br_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow CH_3CH_2OH_{(aq)} + Br^-_{(aq)} \quad (2)$$

Na reação (2), a flecha no sentido de reagentes a produtos indica que a reação ocorre em uma única etapa e isso é determinado experimentalmente. Por outro lado, a reação entre fenilclorometano e hidróxido de sódio (5), em água a 25ºC, ocorre em duas etapas:

$$C_6H_5CH_2Cl \rightarrow [C_6H_5CH_2]^+ + Cl^- \quad (3)$$

$$\underline{[C_6H_5CH_2]^+ + OH^- \rightarrow C_6H_5CH_2OH} \quad (4)$$

$$C_6H_5CH_2Cl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \leftrightarrows C_6H_5CH_2OH_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \quad (5)$$

A reação balanceada é representada por (6):

$C_6H_5CH_2Cl$ + NaOH → $C_6H_5CH_2OH$ + Cl (6)

> A espécie $[C_6H_5CH_2]^+$ é considerada como intermediária na reação, pois é formada na primeira etapa e consumida na segunda etapa da reação. Normalmente os intermediários de reação são muito reativos, o que torna difícil detectá-los na mistura reacional. Note que somando as etapas (3) e (4) resulta em (5) ou (6), que é a equação balanceada.

Portanto, as etapas no mecanismo de uma reação não podem ser inferidas a partir da estequiometria da reação.

Considere outro exemplo de reação:

$$2H_{2(gás)} + O_{2(gás)} \leftrightarrows 2H_2O_{(gás)}.$$

Esta reação envolve cerca de 40 etapas!

As reações químicas não são instantâneas, isto é, levam certo tempo para ocorrer e se completarem. Essa evidência experimental sugere que ao nível molecular, cada etapa da reação requer energia para ocorrer e para uma dada etapa a energia irá depender das espécies envolvidas no mecanismo da reação. Uma maneira esquemática, conveniente de relacionar a mudança em energia com o progresso da reação, está representada na Figura 40 para uma reação em uma única etapa (a esquerda) e para outra reação em duas etapas.

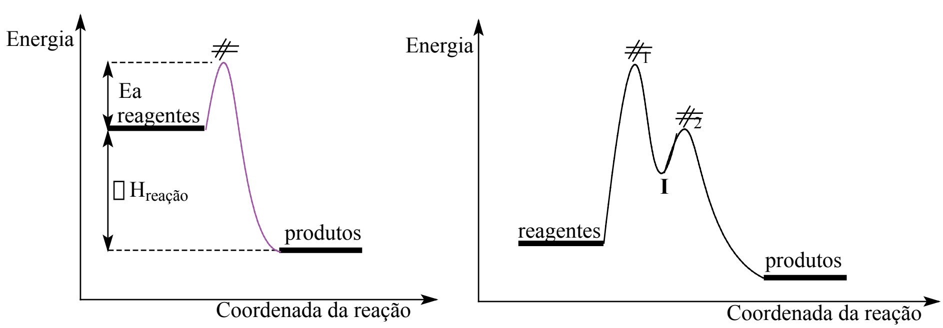


Figura 40 - Mudança em energia com o progresso da reação para uma reação em uma única etapa (à esquerda) e para uma reação em duas etapas

Nesses gráficos a energia (no eixo vertical) se refere à parte da energia potencial armazenada nas ligações químicas dos reagentes, em relação aos produtos da reação + a parte de energia associada com a interação entre as espécies e o meio reacional. *Coordenada de reação* (no eixo horizontal) representa o caminho que o sistema segue ao passar de reagentes a produtos durante a reação química. Nessas representações, o ponto máximo (#) é denominado *complexo ativado* ou *estado de transição* na reação e nesse momento estaria ocorrendo a quebra de ligações nos reagentes e a formação de ligações

nos produtos da reação.

Os outros parâmetros que aparecem nos gráficos apresentados na Figura 1 ($\Delta H_{reação}$ e E_a) representam a variação da *entalpia de reação* e da *Energia de ativação*, respectivamente. Observe o segundo perfil de reação, onde destacamos dois estados de transição e entre eles um poço de energia onde se encontra **I**, o intermediário na reação. O primeiro gráfico representa um mecanismo para uma reação em única etapa (em que não existe um intermediário), por exemplo, a reação (2) e o segundo representa uma reação em duas etapas, por exemplo, a reação (6) em que $[C_6H_5CH_2]^+$ seria o intermediário na reação.

Exercício de autoavaliação

Os gráficos apresentados indicam *reações exotérmicas* em que ($\Delta H_{reação} < 0$). Apresente gráficos correspondentes a *reações endotérmicas* ($\Delta H_{reação} > 0$).

3.2 - Velocidade em cinética química

A velocidade de uma reação química deve assumir um valor positivo, não importando se foi definida como no consumo de reagentes ou na formação dos produtos. Considere a reação (7), entre hipoclorito e íons brometo, a 25ºC, em solução aquosa:

$$ClO^-_{(aq)} \quad + \quad Br^-_{(aq)} \quad \leftrightarrows \quad BrO^-_{(aq)} \quad + \quad Cl^-_{(aq)} \qquad (7)$$

Note que a estequiometria desta reação é de 1 : 1 (ClO^- : Br^-) , com a formação de um mol de cada produto da reação. É importante salientar que a determinação da estequiometria de uma reação química deve ser uma etapa preliminar, essencial, ao estudo cinético da reação de interesse.

O estudo cinético implica em acompanhar a reação, a temperatura constante, em função do tempo, o que resultará na determinação experimental da velocidade da reação. Isso implica na escolha da técnica, por exemplo, via espectroscopia eletrônica em complexos dos metais de transição, para se medir (separadamente) a variação da concentração de reagentes e/ou de produtos, em função do tempo de reação.

Exercício de autoavaliação.

Seria importante você resolver este exercício antes de prosseguir no estudo do próximo item.

Considere os seguintes dados cinéticos para a reação (7):

Tempo (s)	$[ClO^-]$ (mol. dm^{3-})	$[Br^-]$ (mol. dm^{-3})	$[BrO^-]$ ou $[Cl^-]$ (mol. dm^{-3})
0	3,230 x 10^{-3}	2,508 x 10^{-3}	0
220	2,670 x 10^{-3}	1,948 x 10^{-3}	0,560 x 10^{-3}
460	2,277 x 10^{-3}	1,555 x 10^{-3}	0,953 x 10^{-3}
900	1,810 x 10^{-3}	1,088 x 10^{-3}	1,420 x 10^{-3}
1560	1,430 x 10^{-3}	0,708 x 10^{-3}	1,800 x 10^{-3}
2860	1,113 x 10^{-3}	0,391 x 10^{-3}	2,117 x 10^{-3}
5435	0,863 x 10^{-3}	0,141 x 10^{-3}	2,367 x 10^{-3}

a. Faça um gráfico (em papel milimetrado e também utilizando um software apropriado) de concentração (mol.dm^{3-}) versus tempo (s), para as espécies reagentes e para os produtos na reação. Comente sobre os resultados. O que dizer sobre os valores das concentrações de hipoclorito e de brometo e como se comportaram as curvas cinéticas para essas duas espécies?

b. Considere o tempo de reação em 2000 segundos: compare a variação na concentração de ClO^-, Br^-, BrO^- e Cl^- e comente sobre os resultados.

Concentração é normalmente expressa em mol por litro, isto é, mol.L^{-1}, mas considerando um cubo com dimensões de 10 cm, temos que 10 cm x 10 cm x 10 cm = 1000 cm^3 = volume do cubo. Sendo 10 cm = 1 dm ⇒ 1 dm x 1 dm x 1 dm = 1 dm^3 = volume do cubo. Portanto, mol.L^{1-} = mol.dm^{3-}. Assim, mol .L^{1-} e mol. dm^{3-} são unidades utilizadas em cinética química.

3.2.1 - Velocidade de mudança na concentração de um reagente ou de um produto com o tempo de reação

O perfil no gráfico de concentração versus tempo para a reação (7) demonstrou curvas. Isto significa que a velocidade na mudança da concentração com o tempo, para cada espécie, não é constante e que o gráfico indica, a partir dos dados cinéticos, uma contínua variação na concentração de cada espécie em função do progresso da reação. Apresentamos na Figura 41 uma representação da curva para a variação da $[BrO^-]$ ou para a variação da $[Cl^-]$ em função de um tempo específico, "t" na reação (7). Assim, Para o ponto escolhido no gráfico, a velocidade é igual ao coeficiente angular da tangente a curva.

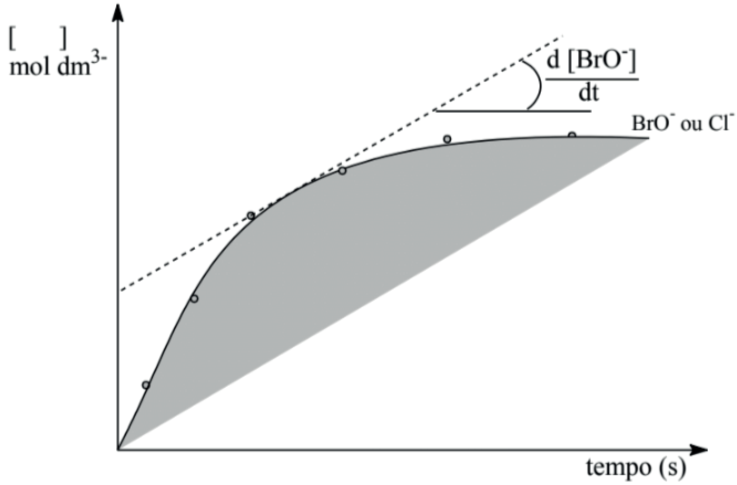


Figura 41 - Variação da [BrO^-] ou para a variação da [Cl^-] em função de um tempo "t" na reação (7)

Exercícios de autoavaliação

1 - Utilize o gráfico que você obteve, a partir dos dados fornecidos para a reação (7), para determinar a velocidade na mudança da [BrO^-] no tempo de 1500 segundos.

Note que o valor da velocidade irá depender da precisão da tangente e representa a *velocidade instantânea*, isto é, representa a velocidade da reação em um tempo t. Por isso, solicitamos (no exercício anterior) que você elaborasse o gráfico em papel milimetrado e também utilizasse um software apropriado para comparar os resultados. Para este exercício também seria indicado realizar os dois procedimentos, para comparar os resultados obtidos. Considerando, em seu gráfico, que o perfil da curva para a variação da [BrO^-] versus tempo é igual para a variação da [Cl^-], isso indica que d[BrO^-]/dt = d[Cl^-]/dt.

2. Determine os valores para [ClO^-]/dt, d[Br^-]/dt, d[BrO^-]/dt e d[Cl^-]/dt em 3000 segundos e comente sobre os resultados.

Agora considere a seguinte reação química, que é uma reação estequiométrica e independe do tempo de reação:

$2\ NO_{2(gás)} \leftrightarrows 2\ NO_{(gás)} + O_{2(gás)}$

Em qualquer tempo, nessa reação de decomposição térmica do $NO_{2(gás)}$ a 300ºC, a velocidade de decréscimo na [NO_2] estará diretamente relacionada com as velocidades de aumento na [NO] e na [O_2]. Portanto, - d[NO_2]/dt = d[NO]/dt = 2 d[O_2]/dt. Estas relações são consistentes com a estequiometria da reação em estudo, isto é, a velocidade no aumento da [O_2] = ½ [NO]. Assim, na forma fracionária, temos: V= - ½ d[NO_2]/dt = ½ d[NO]/dt = d[O_2]/dt, que é a forma usual para se expressar a *lei de velocidade* dessa reação química.

Exercício de autoavaliação

Considere os seguintes dados cinéticos para a reação de decomposição de NO_2 na fase gasosa a 300°C:

Tempo (s)	$[NO_2]$ mol dm^{3-}	[NO] mol dm^{3-}	$[O_2]$ mol dm^{3-}
0	$4,00 \times 10^{-3}$	0	0
100	$2,82 \times 10^{-3}$	$1,18 \times 10^{-3}$	$0,59 \times 10^{-3}$
240	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-3}$
320	$1,72 \times 10^{-3}$	$2,28 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-3}$
500	$1,30 \times 10^{-3}$	$2,70 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-3}$
780	$0,94 \times 10^{-3}$	$3,06 \times 10^{-3}$	$1,53 \times 10^{-3}$
1000	$0,78 \times 10^{-3}$	$3,22 \times 10^{-3}$	$1,61 \times 10^{-3}$
1500	$0,55 \times 10^{-3}$	$3,46 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-3}$
2000	$0,43 \times 10^{-3}$	$3,56 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-3}$

a. Faça o gráfico (em papel milimetrado e também utilizando um software apropriado) para a variação da concentração das espécies em função do tempo de reação e calcule os valores para $d[NO_2]/dt$, $d[NO]/dt$ e $d[O_2]/dt$, em 500 segundos. Utilize qualquer um dos valores e expresse a velocidade da reação em 500 segundos;

b. Determine a velocidade da reação em 1000 segundos e em 1500 segundos.

3.2.2 - Influência da Força Iônica na Velocidade das Reações

A influência da *força iônica* sobre a *constante de velocidade*, como prevista pela *teoria do estado de transição*, é conhecida como um *efeito salino primário*. A velocidade de uma reação depende das concentrações dos reagentes, sendo dependente de constantes cinéticas (k), mas a *constante de equilíbrio* (K) depende das atividades das espécies reagentes. Os *coeficientes de atividades* são relacionados à *força iônica* (I) da solução através da *equação de Debye-Hückel*, apresentada a seguir:

$$\text{Log } \gamma_i = - Fzi^2 (I / \text{mol kg}^{-1})^{1/2}$$

Podemos demonstrar que $\ln k \approx \ln k_0 + 1,02\, Z_A Z_B \sqrt{I}$, em que Z_A = carga do reagente A; Z_B = carga do reagente B; I = *força iônica* da solução e k_0 = *constante de velocidade* na ausência de íons inertes adicionados. Portanto, o *coeficiente de velocidade* de uma reação iônica em solução, depende da *força iônica da solução*. Este efeito é conhecido como *efeito salino* sobre a velocidade da reação.

Surgem duas situações: i) Se os íons são de mesma carga, o aumento da *força iônica* da solução, através da adição de íons inertes, aumenta o coeficiente de velocidade.

O processo é favorecido, pois o meio está densamente carregado. ii) Íons de cargas opostas reagem mais lentamente em elevada força iônica, pois a uma grande densidade de carga dificulta a interação entre os íons reagentes. Um gráfico de log k / k_0, para íons inertes de diferentes cargas versus √I, está representado na Figura 42.

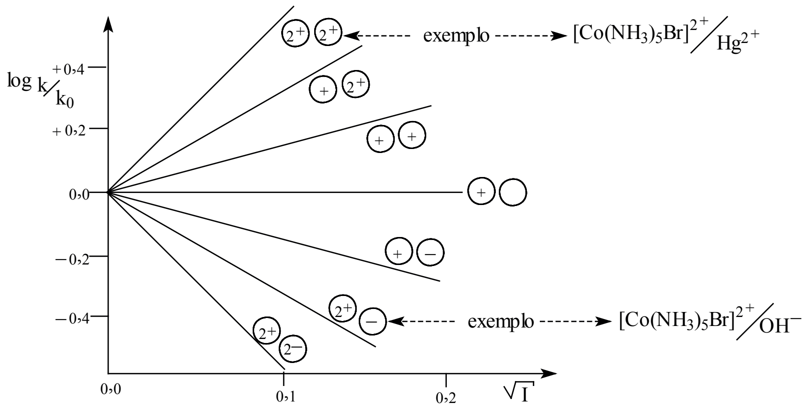


Figura 42 - Representação do gráfico de log k / k_0 versus √I

3.3 - Ordem de reação

Considere a seguinte representação geral para uma reação química:

$$aA + bB + cC + ... \leftrightarrows pP + qQ + rR + ...$$

Os pesquisadores em cinética química têm demonstrado para uma grande variedade de reações a temperatura constante, na fase gasosa e também em solução, que a lei experimental de velocidade assume a seguinte expressão geral: $V = k_{obs}[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}$ ..., onde k_{obs} = constante observada (experimental) de velocidade da reação, α, β e γ representam a *ordem da reação* com relação a cada espécie e α + β + γ = n= ordem total da reação.

Exercício de autoavaliação

Considere as seguintes reações químicas e as correspondentes leis de velocidades: indique a ordem parcial e a ordem total, para cada reação e comente sobre os resultados.

a. $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 3\,I^-{}_{(aq)} \leftrightarrows 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)} + I^{3-}{}_{(aq)}$

$V = k\,[S_2O_8^{2-}][\,I^-]$

b. $3\,ClO^-{}_{(aq)} \leftrightarrows ClO_3^-{}_{(aq)} + 2\,Cl^-{}_{(aq)}$

$V = k\,[ClO^-]^2$

c. $BrO_3^-{}_{(aq)} + 5\ Br^-{}_{(aq)} + 6\ H^+{}_{(aq)} \leftrightarrows 3\ Br_{2(aq)} + 3\ H_2O_{(l)}$

$V = k\ [BrO_3^-][Br^-][H^+]^2$

d. $(CH_3)_3CBr_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \leftrightarrows (CH_3)_3COH_{(aq)} + Br^-{}_{(aq)}$

$V = k\ [(CH_3)_3CBr]$

e. $CO_{(gás)} + Cl_{2(gás)} \leftrightarrows COCl_{2(gás)}$

$V = k\ [CO][Cl_2]^{1.5}$

É muito importante se reconhecer nos exemplos acima que não existe uma relação entre a estequiometria da reação e a lei experimental de velocidade. Note, por exemplo, que na reação (d) a velocidade não depende da $[OH^-]$, que é um reagente nessa reação, ou seja, essa reação é de ordem zero com relação à OH^-. Observe também que a reação (e) apresenta ordem fracionária com respeito à $[Cl_2]$.

3.3.1 - Constante de Velocidade e Ordem de Reação

Geralmente a velocidade de uma reação é uma função da concentração dos reagentes. Por exemplo, a lei de velocidade da seguinte reação segue a estequiometria da reação: $2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$, portanto a lei de velocidade = $k\ [O_2]\ [NO]^2$. Nesta reação, a velocidade é proporcional a concentração de O_2, geralmente escrita como $[O_2]$, sendo também proporcional ao quadrado da concentração de NO.

Portanto, a ordem desta reação é igual a 1 e 2 para $[O_2]$ e [NO], respectivamente, conforme determinada experimentalmente. Entretanto, não se pode deduzir a *lei de velocidade* a partir da estequiometria da reação, a menos que se tenha respaldo experimental, como ocorreu neste exemplo em que a ordem total desta reação = 3. Note, para as seguintes reações e conforme os resultados experimentais, as diferenças nas expressões para a velocidade e ordem:

$H_2 + I_2 \leftrightarrows 2HI$

velocidade=$k[H_2][I_2]$

ordem total = 2.

$H_2 + Br_2 \leftrightarrows 2HBr$

velocidade=$k[H_2][Br_2]^{1/2}$

ordem total = 1.5.

A *constante de velocidade* (k) indica a eficiência da reação. Assim como a *lei de*

velocidade é determinada experimentalmente, para cada reação química, a *ordem da reação* não necessariamente reflete a estequiometria da reação. *A ordem total de uma reação corresponde à soma dos expoentes na equação de velocidade e indica quantas moléculas estão reagindo na etapa lenta, que é a etapa determinante da velocidade da reação.*

3.4 - Leis de Velocidade de Reações

Esta é a principal tarefa do pesquisador na área de mecanismos de reações. A velocidade de uma reação química depende de propriedades intrínsecas de cada reagente e geralmente não pode ser prevista teoricamente, devendo ser medida experimentalmente. Fatores como concentração dos reagentes, natureza do solvente, dependência do pH, da *força iônica* da solução e da temperatura do experimento, afetam a velocidade de uma reação. Portanto, esses fatores devem ser investigados experimentalmente, separadamente, para se determinar a *lei de velocidade* de uma reação química para, e se possível, se propor o mecanismo da reação.

Assim, para se propuser o mecanismo, não basta apenas conhecer a estequiometria da reação, sendo necessário se conhecer, através do acompanhamento da reação em função do tempo, a *ordem da reação* (zero, primeira, segunda ordem, etc., ou ordem fracionária), com respeito a cada reagente e também realizar a reação em várias temperaturas, para se calcular os parâmetros termodinâmicos de ativação, como serão explicados no item 3.8.

Devemos, entretanto, analisar as possibilidades teóricas para as leis de velocidade em função da ordem da reação, na forma diferencial e na forma integrada, como será feito em seguida. Comparando, para cada lei de velocidade, os padrões gráficos (teóricos) da forma integrada da *lei de velocidade* com os gráficos obtidos a partir dos dados experimentais, podemos conhecer a *lei de velocidade* para a reação em estudo e propor um possível mecanismo da reação. O termo *ordem de reação* tem origem na Matemática para a classificação de equações diferenciais. Considere as seguintes possibilidades, pois são as mais comuns, para as leis de velocidade das reações químicas.

- **Possibilidades para as leis de velocidade das reações químicas**

i) Reações de ordem zero

Quando a velocidade da reação <u>não</u> depende da concentração do reagente A e esse reagente é completamente consumido, a reação para abruptamente. Isto significa que a velocidade da reação é constante. O gráfico de [A] versus o tempo da reação resultará, conforme a Figura 43, em uma linha reta cujo coeficiente angular = - k_0 e intercepto = [A_0].

$$A \xrightarrow{k_0} \text{Produtos}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = \text{constante}$$

$$\text{Para o tempo} = 0 \Longrightarrow [A_0]$$

$$\text{Após integração, } [A] = -k_0 t + [A_0]$$

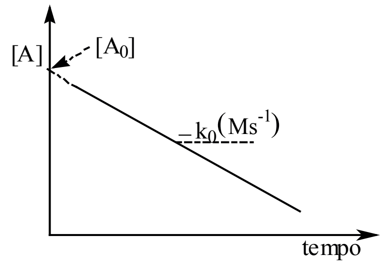


Figura 43 – Representação do gráfico de [A] versus o tempo para uma reação de ordem zero

ii) Reações de primeira ordem

Quando apenas um reagente está sendo transformado em produto, em uma única etapa e a velocidade é proporcional a concentração desse único reagente elevado a potência 1, implica que o gráfico de ln[A] versus o tempo de reação será linear até cerca de 90% dessa reação. Acompanhe a seguinte demonstração:

$$A \xrightarrow{k_1} \text{Produtos}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1[A] \Rightarrow \int_{A_0}^{A} -\frac{d[A]}{dt} = \int_{t_0}^{t} K_1 t$$

$$Portanto, \ln[A] = -K_1 t + \ln[A_0]$$

De acordo com esta lei de velocidade, um gráfico de ln [A] versus o tempo de reação será linear em que o coeficiente angular da reta = - k_1 e o intercepto = ln[A_0], conforme a representação na Figura 44.

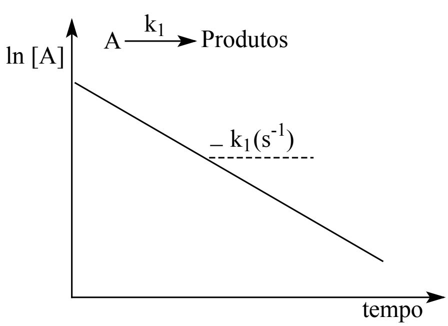


Figura 44 – Representação do gráfico de ln[A] versus o tempo para uma reação de primeira ordem

Em termos experimentais, para uma cinética de primeira ordem ou de *pseudo* -

primeira ordem, em que um dos reagentes se encontra em grande excesso, ln ($A\infty$ - At) = - k_1t. Nesta equação, A_t = absorbância em um tempo “t” e $A_¥$ = absorbância no tempo infinito. Tempo infinito corresponde ao tempo de medida em que a absorbância atinge um valor constante, ou seja, a absorbância não sofre mais variação com o passar do tempo, conforme destacamos na Figura 45. Portanto o coeficiente angular do gráfico de ln ($A\infty$ - At) versus t = - k_1.

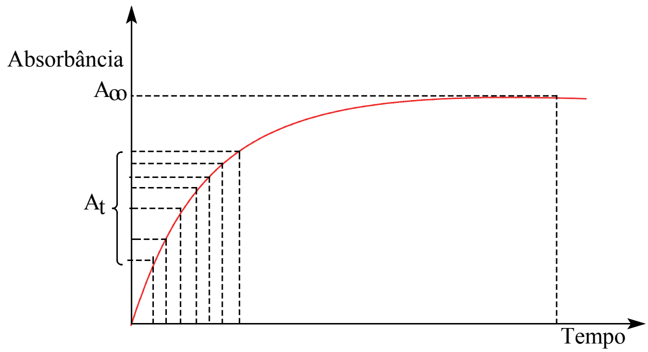


Figura 45 - Representação do aumento da absorbância versus o tempo para uma reação de primeira ordem ou de pseudo - primeira ordem

A partir do cálculo de ln(A_∞ - At) faz-se o respectivo gráfico, conforme representado na Figura 46, podendo-se calcular a *constante de velocidade* observada para a reação. Note a semelhança deste gráfico com relação ao gráfico apresentado na Figura 5.

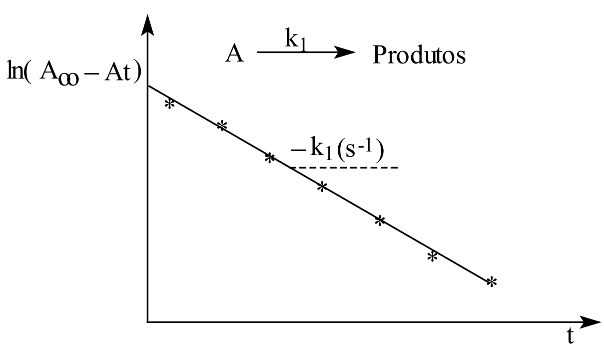


Figura 46 – Representação do gráfico de ln(A_∞ - A_t) versus o tempo para uma reação de primeira ordem ou de pseudo - primeira ordem

Normalmente é necessário se fazer várias tentativas de modo a ajustar as condições experimentais ótimas para uma corrida cinética. Após se encontrar essas condições experimentais iniciam-se as corridas cinéticas, mantendo-se a temperatura rigorosamente constante, pois a temperatura do experimento afeta o valor da *constante de velocidade* da reação. Para se minimizar algum erro experimental, normalmente as cinéticas são realizadas em triplicata, portanto o valor da *constante de velocidade* publicada para uma reação química reflete a média dos valores calculados nas corridas cinéticas, à temperatura constante. É necessário utilizar um termostato calibrado para se obter uma desejada temperatura constante durante o experimento.
Em termos experimentais é conveniente utilizar um grande excesso do ligante substituinte, com o complexo em baixa concentração. Por exemplo, pode-se iniciar uma primeira corrida cinética com 10 μL (ler-se microlitro) de uma solução 10^{-2} mol.L^{-1} do complexo em 3,0 mL de uma solução 10^{-2} mol.L^{-1} do ligante substituinte, pois esse é o volume de uma célula padrão (cubeta) normalmente utilizado em espectroscopia eletrônica.
Quando o complexo de partida ou o produto da reação apresentar banda de transferência de carga de elevada intensidade, a concentração do complexo pode ser ainda menor. Agitam-se rapidamente as duas soluções e acompanha-se, através do monitor do computador que está interfaciado ao espectrofotômetro, o registro do aumento da absorbância (para a formação do produto) ou a diminuição da absorbância (para o consumo do complexo) da banda de absorção com o tempo da reação. Caso a reação esteja muito rápida ou muito lenta, devemos tentar outras relações entre a contração do complexo e do ligante substituinte de modo que seja possível se acompanhar a reação dentro do limite do tempo de resposta do equipamento utilizado.
Após uma série de testes para se encontrar as condições experimentais ótimas para o registro do gráfico da variação da absorbância com o tempo da reação, iniciam-se as corridas cinéticas. Para cada nova corrida cinética faz o gráfico de $\ln(A_{\infty} - At)$ versus o tempo para o calculo da *constante de velocidade* observada da reação em função da variação da concentração do ligante substituinte.
Uma vez terminadas as corridas cinéticas, em uma determinada temperatura, repete-se o processo em outras temperaturas, para se calcular os parâmetros termodinâmicos de ativação (Ea, $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$ e $\Delta G^{\neq}$). Os significados desses parâmetros e as suas utilidades para se propor o mecanismo da reação, serão discutidos em 1.8.

(iii) Reações de segunda ordem.

A velocidade de uma reação de segunda ordem é proporcional ao quadrado da concentração de um dos reagentes ou ao produto das concentrações dos dois reagentes. De acordo com a formulação geral, A + B → P, a velocidade da reação é dada pela seguinte expressão:

- d[A]/dt = - d[B]/dt = d[P]/dt = k[A][B]

a. Primeira possibilidade ⇒ As concentrações dos dois reagentes são iguais. Isto se equivale a apenas um reagente está sendo transformado em produto, mas a reação ocorre em duas etapas, sendo que k_2 é a *constante de velocidade* da ***etapa lenta***, pois esta é a etapa que determina a velocidade da reação.

$$A \xrightarrow{k_2} \text{Produtos}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = \kappa_2[A]^2 \Rightarrow \int_{A_0}^{A} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_{t=0}^{t} \kappa_2 dt$$

$$Por\tan to, \frac{1}{[A]} = \kappa_2 t + \frac{1}{[A]_0}$$

Um gráfico de 1/[A] versus o tempo de reação produz uma reta, cujo intercepto é igual a $1/[A_0]$. O gráfico é linear até cerca de 50% da reação. A *constante de velocidade* para uma reação de segunda ordem (k_2), de acordo com esta possibilidade, é calculada a partir do coeficiente angular da reta representada no gráfico conforme a Figura 47.

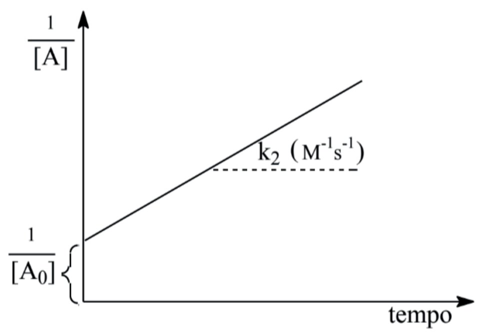


Figura 47 - Representação do gráfico de 1/[A] versus o tempo para uma reação de segunda ordem, em que K_2 = *constante de velocidade* para a reação

b. Segunda possibilidade ⇒ As concentrações dos dois reagentes são diferentes. Os reagentes A e B estão sendo transformados em produtos, em duas etapas. Em termos experimentais também é conveniente que se acompanhem as cinéticas em *condições de pseudo-primeira ordem*. k_2 é a *constante de velocidade* da *etapa lenta*, que depende da concentração de A e de B. Considerando a ≠ b, acompanhe a seguinte dedução:

	A	+	B $\xrightarrow{k_2}$	Produtos	
no tempo $t = 0$ ----->	a		b	0	$\frac{dx}{dt} = k_2[A]^a[B]^b$
dt----->	$(a - x)$		$(b - x)$	x	

$$\frac{dx}{dt} = \kappa_2 (a - x)(b - x)$$

Onde,

$$(a + b) = 2$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \kappa_2 dt \Rightarrow \frac{1}{(a-b)} \int_0^x \left(-\frac{dx}{a-x} + \frac{dx}{b-x} \right) = \kappa_2 \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{(a-b)} \left[\ln(a-x) - \ln(b-x) \right]_0^x = \kappa_2 t$$

Re *arranjando,*

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \kappa_2 t$$

Esta expressão, do tipo y = kx, indica que a partir do gráfico de y versus x podemos calcular o valor de k = *constante de velocidade* de segunda ordem para a reação, conforme a Figura 48 para uma reação de segunda ordem.

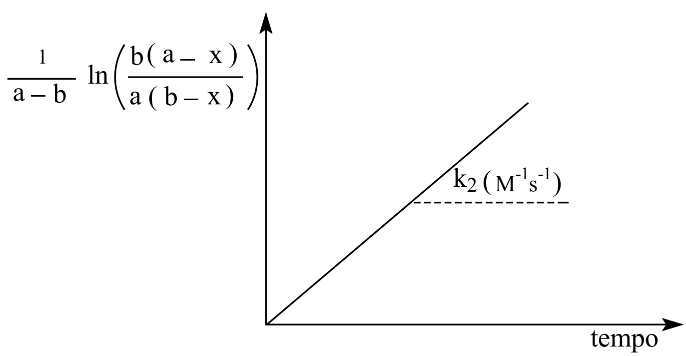


Figura 48 - Representação do gráfico de y versus o tempo para uma reação de segunda ordem, em que k_2 = *constante de velocidade* para a reação

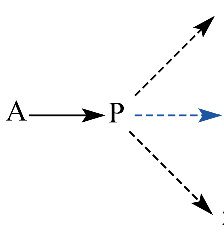
Note que a *constante de velocidade* para uma reação de segunda ordem (k_2), de acordo com esta possibilidade, é calculada a partir do coeficiente angular da reta representada no gráfico.

Considerando as possibilidades teóricas apresentadas, devemos comparar os gráficos obtidos a partir dos dados experimentais com os gráficos teóricos e assim comprovar que a *lei de velocidade* de uma reação química deve ser determinada experimentalmente, podendo ser igual ou diferente da estequiometria da reação.

k, a *constante de velocidade* da reação, tem dimensão {[ ] $^{1-\text{ ordem total}}$ (tempo)$^{-1}$}, onde [ ] = mol.Litro^{-1}. Portanto, para ordem zero: M.s^{-1} = mol.Litro^{-1}.s^{-1}; primeira ordem:s^{-1}; segunda ordem: M^{-1}. s^{-1}= L .mol^{-1}.s^{-1}.

3.5 - Tempo de meia-vida

Outra indicação da velocidade de uma reação é o tempo necessário para a concentração de um reagente cair pela metade da sua concentração inicial, denominado *tempo de meia vida*, $t_{1/2.}$ O *tempo de meia vida* depende da concentração inicial do reagente, exceto para reação de primeira ordem, de maneira característica para cada ordem de reação. Portanto, podemos utilizar este parâmetro para a determinação da ordem de uma reação química. Apresentamos a seguir um resumo das leis de velocidade (incluindo as equações para $t_{1/2}$) para reações de ordem zero, primeira e segunda ordem. Outras possibilidades de ordens de reação, inclusive ordem fracionária, não serão discutidas aqui.

Reação	Ordem	Lei de velocidade $x = [P]$	Forma integrada da lei de velocidade	$t_1/_2$
	0	$dx/dt = k_0$	$k_0 t = x$ para $x \leqslant [A_0]$	$[A_0]/2k_0$
	1	$dx/dt = k_1[A]$	$k_1 t = \ln\left(\frac{[A_0]}{[A_0]-x}\right)$	$(\ln 2)/k_1$ $= 0{,}693/k_1$
	2	$dx/dt = k_2[A]^2$	$k_2 t = \frac{x}{[A]_0([A]_0 - x)}$	$1/k_2[A]_0$

O *tempo de meia vida* de uma reação pode ser determinado a partir do gráfico da dependência de [A] com o tempo da reação. Este é um método rápido para se calcular o valor do coeficiente de velocidade para uma reação de primeira ordem, pois $t_{1/2}$ é independente de [A]. De acordo com a equação teórica, o valor de $t_{1/2}$ para uma reação de segunda ordem depende da concentração inicial do reagente, ou seja, quanto maior a concentração inicial, menos tempo é gasto para atingir a metade dessa concentração.

Se $t_{1/2}$ é determinado para uma série de diferentes concentrações iniciais, pode-se fazer o gráfico dos valores de $t_{1/2}$ versus 1 / $[A]_0$. Para uma reação de segunda ordem o gráfico deve apresentar uma linha reta, conforme a representado na Figura 49 e a partir do coeficiente angular dessa reta, calcula-se o coeficiente de velocidade para a reação de segunda ordem.

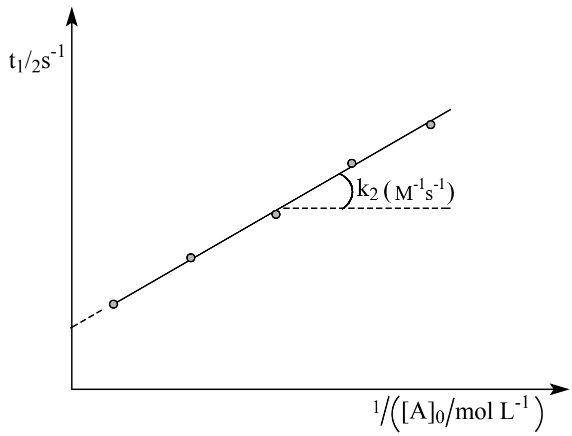


Figura 49 – Representação do gráfico de $t_{1/2}$ versus $1/[A_0]$ para uma reação de segunda ordem. Os pontos na reta indicam os dados experimentais

3.6 - Controle Cinético e Controle Termodinâmico das Reações Químicas

Quando adicionamos $AlCl_{3(sólido)}$ em água resulta na liberação de calor, com aquecimento do recipiente, mas quando dissolvemos $NH_4NO_{3(sólido)}$ em água, podemos sentir um esfriamento no sistema. Estes dois processos ocorrem espontaneamente, mas percebemos claramente que existe uma grande diferença na variação da energia envolvida no processo de dissolução desses dois sais em água. Note que aquecimento ou resfriamento em uma reação indica mudanças.

A combustão da pólvora negra, por exemplo, libera calor, mas não ocorre a menos que seja ativada por uma ignição. Após essa ignição a reação se torna explosiva, o que demonstra a elevada velocidade da reação. O mesmo ocorre com a mistura gasosa de oxigênio e hidrogênio para a síntese da água. Estas observações são interessantes quando se pretende entender as reações químicas.

Existem dois fatores relacionados com a transformação de um sistema químico: o *fator termodinâmico* (fator energético), que indicará se o produto é *estável* ou *instável* e o *fator cinético*, que está relacionado com a *velocidade da reação química*, mas não poderíamos prever com que velocidade um determinado composto (estável ou instável) irá reagir. A seguir será discutida a diferença entre *controle cinético* e *controle termodinâmico* das reações, pois são conceitos importantes em Química.

De acordo com a termodinâmica somente poderia ocorrer uma mudança física ou química quando o fator energético for favorável, ou seja, no sentido de diminuir a energia do sistema. Como a maioria das reações químicas ocorre em recipientes abertos, em que a pressão é constante, conseqüentemente o fator energético mais importante é o *fator entálpico* (H), sendo que ΔH reflete o calor da reação química. Para uma *reação exotérmica*, que libera calor, a entalpia do produto é menor que a entalpia dos reagentes, portanto $\Delta H < 0$ e para uma *reação endotérmica*, que absorve calor, $\Delta H > 0$.

Para um processo exotérmico a variação da entalpia na reação está representada na Figura 50, em que o termo *coordenada da reação* ou progresso da reação, é utilizado em relação à movimentação do sistema em relação à quebra de ligações nos reagentes e a formação de ligações nos produtos da reação.

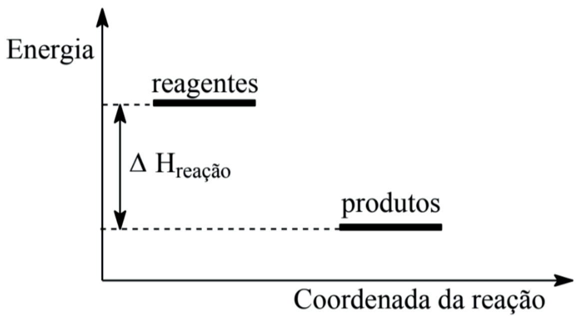


Figura 50 - Representação do perfil de uma reação exotérmica

A variação da entalpia de uma reação química pode ser prevista a partir de dados tabelados de entalpias de formações (ΔH_f), disponíveis na literatura da Físico-Química. O valor de ΔH relacionado com 298 k e 1 atm de pressão é considerado padrão e representado por $\Delta H^{\emptyset}$. Desse modo, podemos calcular DH para a seguinte reação:

$$C_2H_{6(gás)} + 3½\ O_{2(gás)} \rightarrow 2CO_{2(gás)} + 3H_2O_{(L)}$$

$$\Delta H_{reação} = [2\Delta H_f CO_{2(gás)} + 3\Delta H_f H_2O_{(L)}] - [\Delta H_f\ C_2H_{6(gás)}]$$

$$\Delta H_{reação} = -\ 1560\ kJ\ mol^{-1}.$$

Note que, no cálculo, $\Delta H_f\ 3½\ O_{2(gás)} = 0$, pois um elemento ou uma molécula homonuclear em seu estado padrão, apresenta $\Delta H_f = 0$.

Como se trata de uma reação de combustão, de fato este valor corresponde à variação da *entalpia de combustão* do etano (C_2H_6) e assim, ΔH passa a ser denominado $\Delta H_{combustão}$. Na combustão de hidrocarbonetos (compostos de carbono e hidrogênio), na

combustão da pólvora, etc., mesmo apresentando um fator energético muito favorável, a reação somente ocorre após ignição. Portanto, a ignição representa uma energia crítica, necessária para iniciar a reação. Esta energia é denominada *energia de ativação* (Ea) da reação química.

A seguinte representação (Figura 51) é para reações exotérmicas, em que as *energias de ativação* (Ea) representam o *fator cinético* e $\Delta H_{reação}$ representa o *fator termodinâmico* da reação química. Considerando a mesma variação em $\Delta H_{reação}$, quanto mais elevada for a barreira de ativação, mais lenta será a reação e no caso contrário, ou seja, quanto menor for a barreira de ativação, mais rápida será a reação. Portanto, a energia de ativação irá influenciar a velocidade de uma reação química, mas observe que na ilustração indicamos apenas um caminho para a formação dos produtos da reação.

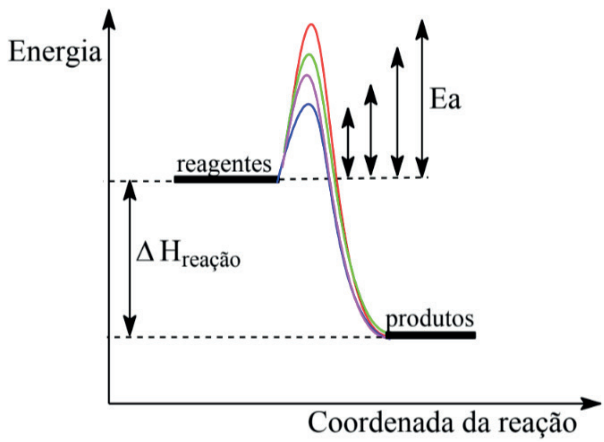


Figura 51 – Representação do perfil de uma reação exotérmica com destaque para distintas energias de ativação (Ea)

Em uma *reação reversível*, os reagentes são convertidos em produtos e os produtos retornam aos reagentes, em um processo dinâmico. Obviamente isso ocorre apenas quando a quantidade de energia disponível for maior que a energia de ativação para a reação reversa.

Baseado na ilustração anterior, para uma *reação exotérmica*, torna-se intuitivo pensar que quando o sistema é aquecido, o equilíbrio se desloca para os reagentes e ao contrário, ou seja, esfriando-se a amostra, o equilíbrio seria deslocado para a formação dos produtos. Considerando o *princípio de Le Chatelier para o* equilíbrio químico, esse comportamento já seria de se esperar para uma *reação exotérmica*.

Se a energia disponível no sistema, para a transformação de regente em produtos, é maior que a energia de ativação para a reação direta, mas ainda é menor que a energia necessária para ocorrer a reação inversa, o processo é considerado *irreversível* e a reação apresenta *controle cinético*. A figura 52 ilustra essa situação em que o caminho da reação

entre o reagente (R) e os produtos (P) é diferente para a formação de cada produto (P_1, P_2 e P_3). Por outro lado, a Figura 53 representa a transformação de um reagente A nos produtos B e C.

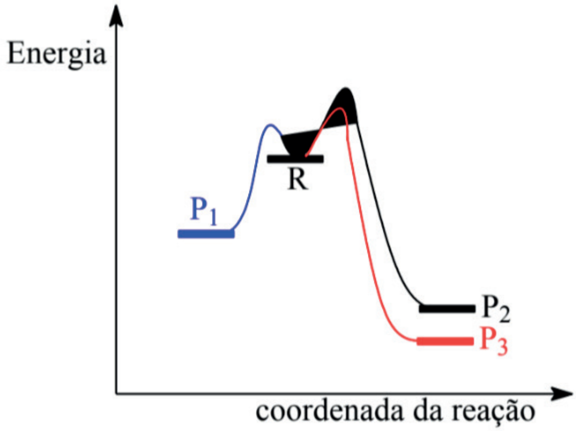


Figura 52 – Representação para a transformação de R em P_1, P_2 e P_3

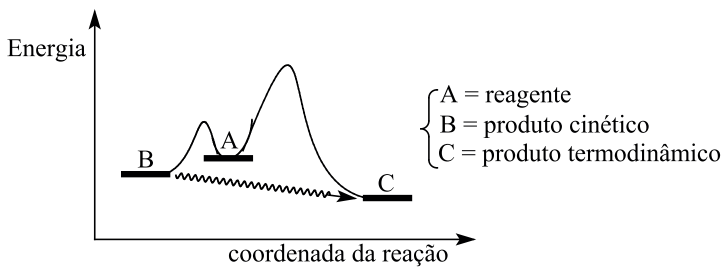


Figura 53 – Representação para a distinção entre controle cinético e controle termodinâmico de uma reação química

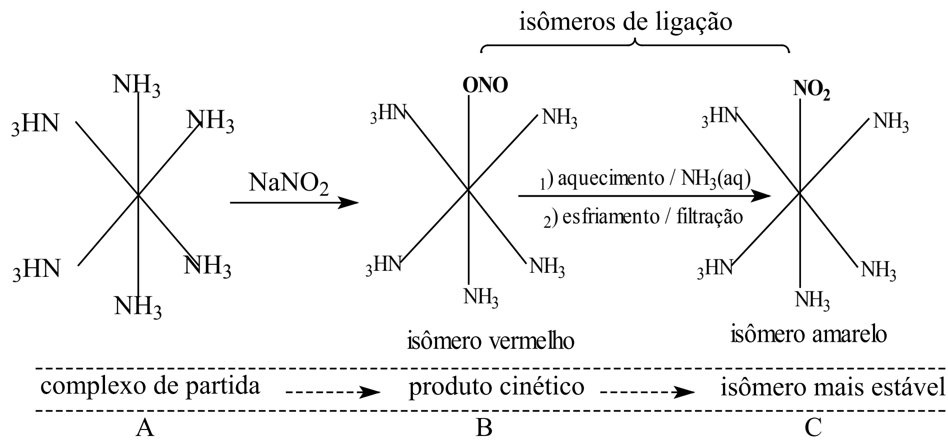
Considerando que a energia de ativação para a transformação de A→C, embora a reação seja termodinamicamente preferencial nesse sentido, é maior que Ea para a transformação de A→B, o *produto cinético* (B) irá se acumulando na reação. Após certo tempo (e esse tempo dependerá da reação específica em estudo), haverá a transformação B→C, pois C é o *produto termodinâmico* da reação. Note que tudo acontece como se A→C, conforme as seguintes etapas:

A → B (reação mais rápida, com formação do *produto cinético*)

B → C (reação lenta, com formação do produto estável)

A → C (reação total que ocorre através do intermediário B)

A seguinte *reação de isomerização* ilustra o processo descrito sobre *controle cinético* e *controle termodinâmico* de uma reação química.



Inicialmente o complexo de partida $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, reagindo com $NaNO_2$ é transformado no isômero vermelho ($[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$) que é o *produto cinético*, pois se forma mais rapidamente e vai se acumulando na reação. Este produto pode ser isolado e caracterizado como o complexo nitrito, em que o grupo NO_2^- se liga ao centro de Co^{3+} pelo átomo de oxigênio.
Após alguns dias, à temperatura ambiente, esse complexo sofre transformação no produto mais estável (complexo nitro), em que o grupo NO_2^- se encontra ligado ao centro de Co^{3+} pelo átomo de nitrogênio. Caso a reação seja realizada sob aquecimento desde o início, e na presença de $NH_{3(aq)}$ para evitar a decomposição do complexo de partida, é possível isolar diretamente o isômero amarelo.

3.7 - Métodos Experimentais em Cinética Química

O mecanismo de uma reação química é uma descrição detalhada, em nível molecular, de como ocorre a reação, o que significa conhecer a intimidade da reação química específica. Esta é uma tarefa difícil, mas o químico pesquisador irá se interessar em obter os dados cinéticos, deduzir a *lei de velocidade* para propor o mecanismo para a reação em estudo. Entretanto, uma *lei de velocidade* embora deva ser consistente com um mecanismo, não prova o mecanismo da reação! O mecanismo é representado pelas etapas ou processos elementares que indicam como a reação ocorre.

Uma proposta de mecanismo representa que foi estabelecida uma *lei de velocidade* que está de acordo com os dados experimentais, mas o fato da proposta de mecanismo explicar os resultados experimentais não garante que o mecanismo esteja correto e seja definitivo, pois com os mesmos dados cinéticos ou com dados complementares, você ou outros pesquisadores podem propor outras possibilidades para o mecanismo da reação.

Para se estabelecer um mecanismo, que seja de consenso no meio científico, muitas vezes a mesma reação é reestudada. São publicados artigos científicos de circulação

internacional que apresentam novos dados e/ou outras interpretações sobre os dados já publicados e assim, após certo tempo de discussões, surgem os artigos de revisão sobre o assunto.

Portanto, os padrões de mecanismos, considerados clássicos na Química Orgânica (reações de substituição nucleofílica – SN^1 e SN^2, de eliminação, etc.) e na Química Inorgânica (reações de substituição de ligantes, de transferência de elétrons, etc.), que são apresentados em livros didáticos, são aqueles "de consenso" no meio científico.

Para o estudo cinético, com o objetivo de propor o mecanismo de uma reação química é necessária uma caracterização preliminar dos componentes da reação (reagentes e produtos), ou seja, deve-se conhecer a composição química dos reagentes e produtos bem como as suas estruturas e propriedades físico-químicas, antes do estudo cinético. Precisamos escolher uma técnica que permita o acompanhamento da diminuição da concentração de um reagente, ou o aumento da concentração do produto, em função do tempo de reação.

Em se tratando de acompanhar a cinética de uma reação de complexos dos metais de transição, que normalmente são coloridos, podemos monitorar a reação por espectroscopia eletrônica. Nesse caso, podemos acompanhar o aparecimento do produto da reação e/ou o desaparecimento do reagente, através da variação da absorbância no λ_{max} (comprimento de onda máximo da radiação absorvida pelo composto = reagente ou produto) de uma banda de absorção.

Quando se utiliza um espectrofotômetro convencional, existem algumas restrições experimentais do método, tais como: (i) as velocidades das reações devem ser lentas, com *tempo de meia vida* ($t_{1/2}$) ≈ 1 minuto. Lembre-se que t½ equivale ao tempo necessário para ocorrer a primeira metade da reação; (ii) o espectro do produto da reação não deve sobrepor-se ao espectro do reagente que está sendo transformado mediante a reação química; (iii) em reações rápidas, com *tempo de meia vida* ≈ milissegundos deve-se utilizar um stopped-flow, que é um espectrofotômetro especial capaz de retardar o fluxo da reação, para ser possível o estudo cinético, através da espectroscopia eletrônica.

O ideal seria acompanhar uma reação cujos componentes (reagente e produtos) apresentem *bandas de transferência de carga*, com elevado ε, tanto em cinética convencional quanto em cinética rápida, pois assim podemos utilizar pouca quantidade do reagente que está sendo consumido na reação e levar o estudo cinético a uma *condição de pseudo primeira ordem*.

Utilizando a espectroscopia como técnica para se acompanhar a reação química e considerando a transformação de reagentes em produtos, no tempo zero a concentração do reagente é máxima e vai diminuindo em função do tempo de reação. Por outro lado, nesse tempo zero a concentração do produto é zero e vai aumentando em função do tempo de reação.

Uma vez que durante a reação os reagentes estão sendo consumidos, a velocidade

para uma reação de primeira ordem deve diminuir gradativamente, conforme a seguinte representação na Figura 54.

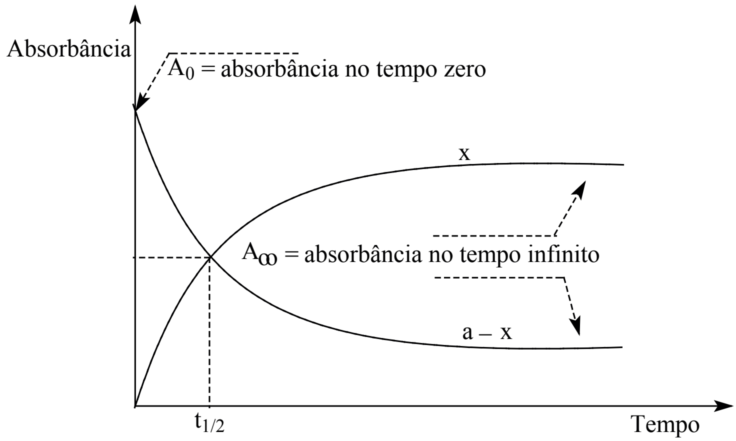
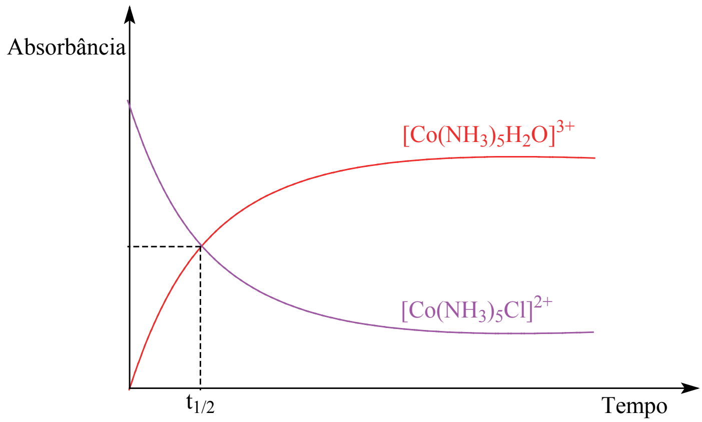


Figura 54 - Representação do decaimento da absorbância do reagente (a – x) e do aumento da absorbância do produto (x) com o tempo de reação

Sendo x = concentração do produto no tempo t e a = concentração inicial do complexo de partida (reagente), a figura anterior ilustra as duas possibilidades para se acompanhar uma reação. O ideal seria realizar os dois procedimentos e comparar os dados cinéticos. Portanto, podemos acompanhar a reação através do decaimento da absorbância do reagente que está sendo consumido com o tempo de reação, ou através do aumento da absorbância do produto que está sendo formado. Note que, em termos ideais, no cruzamento das duas curvas temos o $t_{1/2}$ da reação.

Como visto, podemos acompanhar a velocidade de aparecimento do produto e/ou a velocidade de desaparecimento do reagente na reação, monitorando a absorbância no $\lambda_{máx}$ em função do tempo de reação. Por exemplo, o complexo $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ apresenta $\lambda_{max.}$= 530 nm e o complexo $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$apresenta $\lambda_{max.}$ = 495 nm. Desse modo, a aquação (a sua reação com água) do complexo de partida, pode ser acompanhada em 530 nm, para o desaparecimento do reagente $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, ou em 495 nm, para o aparecimento do produto $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$, conforme a seguinte reação e respectivas representações para as duas corridas cinéticas.

$$\underset{\lambda_{max} = 530\,nm}{[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\lambda_{max} = 495\,nm}{[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}} + Cl^-$$



Embora se tenha destacado a reversibilidade da reação você deve considerar que o produto absorve em 495 nm, enquanto que o complexo de partida apresenta λ_{max} = 530 nm. Isto indica que a reação gerou, em termos de estabilização do campo cristalino, um composto mais estável que o reagente. Portanto, o que se pode esperar sobre a reversibilidade desta reação? As duas curvas estão apresentadas de forma ideal e foram utilizadas apenas como representação das cinéticas, não significando que em termos experimentais você teria nas duas corridas cinéticas, o mesmo valor de $t_{1/2}$.

3.8 Parâmetros Termodinâmicos de Ativação

De acordo com a *teoria do complexo ativado*, para se propor o mecanismo de uma reação é necessário determinar os *parâmetros termodinâmicos de ativação* (Ea, $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$ e $\Delta G^{\neq}$). A Figura 55 representa uma *reação exergônica* ($\Delta G^{\neq} < 0$), em uma única etapa, onde K = constante de equilíbrio da reação e **Ea** = energia de ativação. O topo na barreira de energia que separa os regentes (R) dos produtos (P) corresponde ao *complexo ativado* na reação.

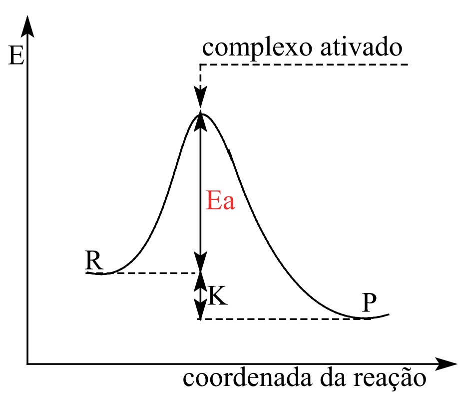


Figura 55 – Representação do perfil de uma reação exergônica em uma única etapa

A *constante de velocidade* de uma reação química é afetada pela temperatura, sendo sua dependência descrita pela *equação de Arrhenius* (1889) ou pela *equação de Eyring* (1935). A *equação de Arrhenius* estabelece uma relação empírica entre a *constante de velocidade* (k), a energia de ativação (Ea) e a temperatura utilizada na reação, pois $k = A\ e^{-Ea/RT}$, ou **ln k = lnA – Ea / RT.**

Na equação de Arrhenius, **A** é um fator pré-exponencial, que depende do número de choques entre as moléculas e das orientações desses choques. R é a *constante universal dos gases* e T é a temperatura em graus kelvin. Na temperatura ambiente (298,15K), RT = 2,5 KJ mol^{-1}. Note na *equação de Arrhenius* que um aumento na energia de ativação implica em um decréscimo na *constante de velocidade* da reação, como era de se esperar.

Por outro lado, aumentando a temperatura do experimento implica em aumentar o valor de k, ou seja, sendo Ea positivo, um aumento na temperatura irá provocar um aumento no valor da *constante de velocidade* da reação. Analisando a equação de Arrhenius, podemos deduzir que um gráfico de lnk versus 1/T deve gerar uma reta com coeficiente angular = - Ea/R. Portanto, considerando a *equação de Arrhenius*, podemos calcular **Ea** a partir dos dados experimentais, conforme a Figura 56.

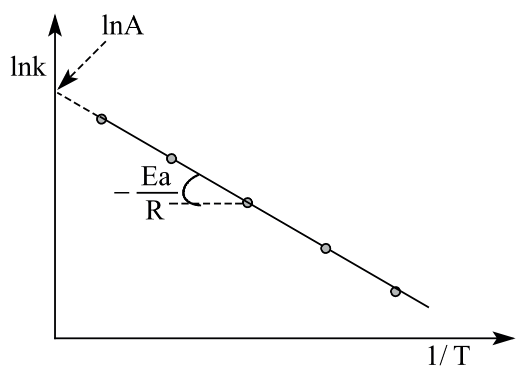


Figura 56 – Representação do gráfico de lnk versus 1/T, de acordo com a equação de Arrhenius

Cada ponto na reta do gráfico anterior representa o valor de lnk, em função da temperatura do experimento e para um aumento em 10^0 C no valor da temperatura do experimento resulta normalmente, para a maioria das reações químicas, em dobrar o valor da *constante de velocidade* da reação.

Outro parâmetro termodinâmico de ativação importante se refere a $\Delta G^{\neq}$ = variação da *energia livre de ativação* no estado de transição, conforme a seguinte expressão:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$$

Conhecendo-se os valores de $\Delta G^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$ e T, calcula-se $\Delta S^{\neq}$ a partir da expressão

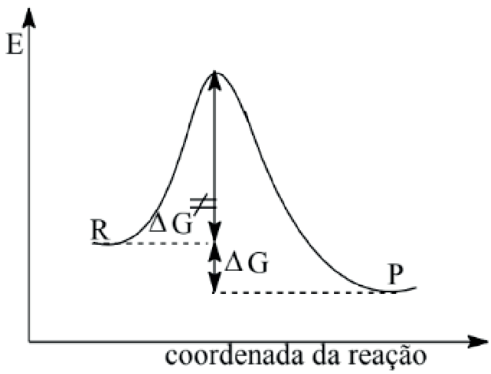
para $\Delta G^{\neq}$.

ΔG é um parâmetro relacionado com a termodinâmica ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) enquanto que $\Delta G^{\neq}$ ($\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$), é um parâmetro relacionado com a cinética de uma reação química. A seguinte figura representa o domínio de atuação destes dois parâmetros. DG é denominado normalmente *energia livre*, com unidades $kJ.mol^{-1}$, ou *energia livre de Gibbs* e representa a força propulsora da reação. O sinal de DG irá indicar se a reação é espontânea ou não, conforme as seguintes indicações:

$\Delta G < 0 \Rightarrow$ a reação é espontânea;

$\Delta G = 0 \Rightarrow$ o sistema está em equilíbrio;

$\Delta G > 0 \Rightarrow$ a reação não é espontânea.



A partir do valor da energia de ativação da reação (Ea) e das constantes (R e T) calcula-se DH^1, pois $\mathbf{\Delta H^{\neq} = Ea - RT}$. $\Delta H^{\neq}$ é denominado *entalpia de ativação*, com unidades $kJ.mol^{-1}$ e indica a diferença de entalpia entre o *estado de transição* e o estado fundamental dos reagentes, conforme a seguinte representação (Figura 57) para uma *reação exergônica*.

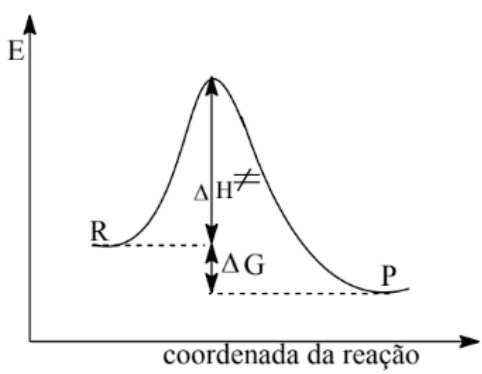


Figura 57 - Representação do perfil de uma reação exergônica em uma única etapa, de acordo com a teoria do estado de transição

Outra maneira de descrever a dependência da constante de velocidade de uma reação química com a temperatura do experimento é a *equação de Eyring*, como será

apresentada a seguir. A *equação de Arrhenius* se aplica estritamente ao estado gasoso e a *equação de Eyring* é utilizada para reações entre gases, em estados condensados da matéria e para mistura de fases, ou seja, em situações em que o *modelo das colisões* não é muito útil. Enquanto que a *equação de Arrhenius* tem bases empíricas, a *equação de Eyring* foi construída com bases teóricas e se baseia no *modelo do estado de transição*.

De acordo com a teoria do estado de transição, os reagentes atingem um estado intermediário ou um *complexo intermediário ativado* ($AB^{\neq}$), conforme a equação (1):

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AB^{\ddagger} \xrightarrow{k_2} C \qquad (1)$$

Portanto, à medida que os reagentes A e B se aproximam do *complexo ativado* ou *estado de transição* na reação, forma-se a espécie $AB^{\neq}$. Este complexo simboliza um arranjo molecular instável e a partir de $AB^{\neq}$ forma-se o produto C, ou regeneram-se os reagentes A + B na reação química.

A variação da concentração do complexo $AB^{\neq}$ com o tempo de reação pode ser descrito de acordo com a expressão (2):

$$\frac{d[AB^{\ddagger}]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [AB^{\ddagger}] - k_2 \cdot [AB^{\ddagger}] \qquad (2)$$

Devido ao equilíbrio envolvendo o *complexo ativado* $AB^{\neq}$, os componentes $k_1[A][B]$ e $k_{-1}[AB^{\neq}]$ se cancelam. Portanto, a velocidade da reação é proporcional à concentração de $AB^{\neq}$, conforme a expressão (3):

$$-\frac{d[AB^{\ddagger}]}{dt} = k_2 \cdot [AB^{\ddagger}] \qquad (3)$$

k_2, denominada constante universal para os estados de transição ($\approx 6 \times 10^{-12}$ seg^{-1} à temperatura ambiente), é calculada pela Mecânica Estatística de acordo com a equação (4):

$$k_2 = \frac{k_B \cdot T}{h} \qquad (4)$$

$[AB^{\neq}]$ pode ser calculado a partir do *equilíbrio quase estacionário* entre as espécies $AB^{\neq}$ e A e B, aplicando-se a *lei da ação das massas*, conforme a expressão (5), em que $K^{\neq}$ = *constante de equilíbrio quase estacionári*o, sendo é um parâmetro termodinâmico.

$$[AB^{\ddagger}] = K^{\ddagger} \cdot [A] \cdot [B] \qquad (5)$$

Como se atinge rapidamente o equilíbrio, os regentes e o *complexo ativado* diminuem de concentração na mesma velocidade. Portanto, considerando as equações (4) e (5), a equação (3) se transforma na equação (6), conforme a seguinte expressão:

$$-\frac{d[AB^{\neq}]}{dt} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^{\neq} \cdot [A] \cdot [B] \qquad (6)$$

Desse modo, a *constante de velocidade* para a reação total é dada pela equação (7):

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^{\neq} \qquad (7)$$

Considerando as equações (8) e (9) e uma vez conhecendo-se **$\Delta G^{\neq}$** a constante $K^{\neq}$ é calculada a partir da equação (9):

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} \qquad (8)$$

$$\Delta G^{\neq} = - RT\ln K^{\neq} \qquad (9)$$

De acordo com a termodinâmica **S** representa o grau de desordem do sistema e **$\Delta S^{\neq}$** (a variação da *entropia de ativação* no estado de transição), com unidades $J.mol^{-1}.K^{-1}$, representa a diferença de entropia entre o *estado de transição* e a soma das entropias dos regentes.

Sendo, **$\Delta S^{\neq} / R = \ln k - k_B / h + Ea / RT - n$** a partir do valor da energia de ativação da reação (Ea) e das constantes (R, k, k_B, T e n) calcula-se **$\Delta S^{\neq}$**, onde,

n = ordem da reação;

k = *constante de velocidade* específica da reação;

k_B = *constante de Boltzmann* ($1{,}381 \times 10^{-23}$ J. K^{-1});

h = *constante de Plank* ($6{,}626 \times 10^{-34}$ J.s).

Combinando as equações (8) e (9) e resolvendo para lnK', chega-se na equação (10)

$$\ln K^{\neq} = -\frac{\Delta H^{\neq}}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R} \qquad (10)$$

A *equação de Eyring* (11) é obtida substituindo a equação (10) na equação (7). As equações (12) e (13) são outras formas de expressar a equação de Eyring.

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}} \qquad (11)$$

$$\ln k = \ln \frac{k_B}{h} \cdot T - \frac{\Delta H^{\neq}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R} \qquad (12)$$

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^{\neq}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R} \qquad (13)$$

Note que a equação (13) tem a forma y = - mx + b, portanto um gráfico de ln(k/T) versus 1/T produz uma linha reta, em que, x = 1/T; y = ln(k/T); m = -ΔH≠/R; b = y quando x = 0 e representa o intercepto neste gráfico. **ΔH≠** pode ser calculado a partir do coeficiente angular (m) dessa reta, ou seja, ΔH≠ = - mR, conforme a Figura 58.

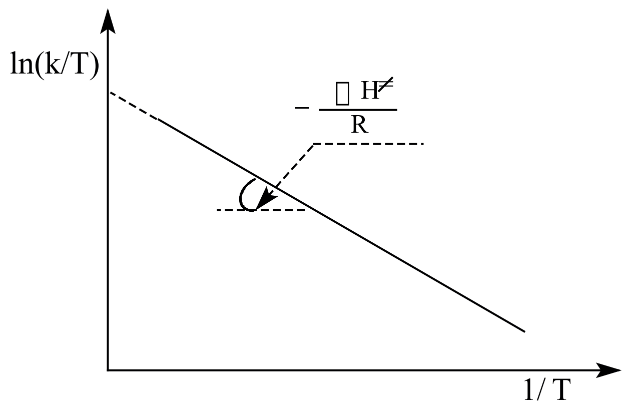


Figura 58 – Representação do gráfico de ln(k/T) versus 1/T, de acordo com a equação de Eyring

Utilizando y como intercepto, temos a equação (14):

$$y(x=0) = \ln\frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R} \qquad (14)$$

Desse modo, ΔS≠ pode ser determinado a partir da equação (14) e uma vez que se tem o valor para ΔH≠, calcula-se ΔG≠ para a reação a partir da equação (8).

Podemos agora fazer uma comparação da *equação de Eyring* (13) com a *equação de Arrhenius* (15), ou seja, **Ea** (na equação de Arrhenius) e **ΔH≠** (na *equação de Eyring*) são parâmetros equivalentes, assim como **lnA** e **ΔS≠** são quantidades análogas.

$$\ln k = -\frac{E_a}{R \cdot T} + \ln A \qquad (15)$$

Finalmente, queremos destacar que a energia de ativação está relacionada com a *entalpia de ativação* através da equação (16).

$$E_a = \Delta H^{\neq} + R \cdot T \qquad (16)$$

Observações:

- Pequenos valores de Ea e $\Delta H^{\neq}$ ⇒ reações rápidas;
- Grandes valores de Ea e $\Delta H^{\neq}$ ⇒ reações lentas;
- Valores típicos para Ea e $\Delta H^{\neq}$ se encontram na faixa de 20 a 150 $kJ.mol^{-1}$;
- Pequenos valores de lnA correspondem a valores negativos de $\Delta S^{\neq}$⇒ reações lentas;
- Grandes valores de lnA correspondem a valores positivos de $\Delta S^{\neq}$⇒ reações rápidas;
- Os *parâmetros termodinâmicos de ativação* (Ea, $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$ e $\Delta G^{\neq}$), devem ser calculados a partir dos dados experimentais, em intervalos de ≈ 5º e em pelo menos cinco temperaturas;
- Estes parâmetros são fundamentais para se propor o mecanismo de uma reação.

Exercícios propostos

1. Considere a colisão entre moléculas de $HI_{(gás)}$ para a formação ou não de $H_{2(gás)} + I_{2(gás)}$. Quais são os fatores que irão determinar se a reação irá ou não ocorrer?
2. Exemplifique sobre os seguintes fatores que influenciam na velocidade de uma reação química: natureza química dos reagentes; concentração dos reagentes; temperatura do experimento.
3. Apresente a equação de velocidade para cada uma das reações, baseado nas seguintes informações: (a) de primeira ordem; (b) de segunda ordem; (c) de terceira ordem.

a. $SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$

b. $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

c. $2\ NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2\ H_2O$

4. Suponha que a *lei de velocidade* para a reação **C + D → E** foi determinada experimentalmente, em que V **= k $[C]^{3/2}$ $[D]^{1}$**

a. **K** deverá aumentar ou diminuir ou se manter constante se a [C] e a [D] são aumentadas? Nessas condições, a velocidade da reação deverá: aumentar, diminuir ou se manter constante?

b. Considerando que se dobre o valor da [C] ou da [D], como isso iria afetar a velocidade da reação?

c. Um aumento na temperatura do experimento iria provocar uma mudança na velocidade da reação? Explique a sua resposta.

5. Qual é a relação entre a *constante de velocidade* de uma reação com a temperatura do experimento na fase gasosa? Deduza a Equação de Arrhenius.

6. A obtenção de um produto de uma reação química pode está sobre o *controle cinético* ou sobre o controle termodinâmico. O *controle cinético* indica a produção do produto em um pequeno intervalo de tempo, mas em um maior intervalo de tempo a reação estará sob o controle termodinâmico. Define-se a constante de equilíbrio da reação como $Keq = k_1 / k_{-1}$, em que k_1 se refere a formação do(s) produto(s) e k_{-1} se refere ao retorno ao(s) reagente(s).

Considere as seguintes reações em equilíbrio e suas constantes de velocidades:

(a) $A \leftrightarrows X$	$k_1 = 0{,}02$	$k_{-1} = 0{,}0005$
(b) $A \leftrightarrows Y$	$k_1 = 0{,}5$	$k_{-1} = 1{,}5$

A partir dos dados apresentados, conclua sobre qual seria o produto cinético (X ou Y?) e qual seria o produto termodinâmico (X ou Y?). Justifique as suas respostas

BIBLIOGRAFIA

1. WILKINS, R. G. **Kinetics and mechanism of reactions of transitions metal complexes**, 2nd Edition, Weinheim: VCH, 1991.

4 - MECANISMOS DE REAÇÕES INORGÂNICAS

Apresentamos um breve enfoque sobre Cinética Química para apoiar o estudo dos mecanismos clássicos de reações inorgânicas. Entretanto, devemos relembrar que muitas vezes o mecanismo definitivo para uma reação não é completamente compreendido. Neste capítulo serão discutidos os mecanismos clássicos para as reações de substituição de ligantes em complexos octaédricos da série de transição e também os mecanismos já bem estabelecidos para as reações de transferência de elétrons nesses complexos.

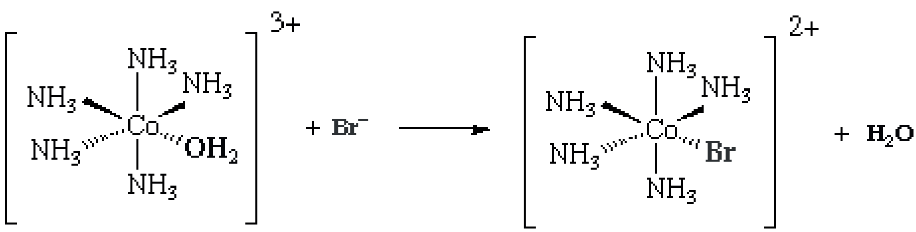
A busca pelo entendimento do mecanismo de uma reação de substituição em complexos é essencial, por exemplo, em Bioquímica, para se explicar porque a evolução escolheu o íon Ca^{2+}, ao invés de Mg^{2+}, como um sistema mensageiro secundário é necessário reconhecer que a velocidade da reação de troca do ligante água, em meio aquoso, envolvendo o íon Ca^{2+} ($k_{troca} \approx 10^9\ s^{-1}$) é mais rápida quando comparada com a reação envolvendo o íon Mg^{2+} ($k_{troca} \approx 10^5\ s^{-1}$). Deve-se destacar que esses íons se encontram complexados no meio aquoso, ou seja, ($[Ca(H_2O)_x]^{2+}$ e ($[Mg(H_2O)_x]^{2+}$.

De fato, a reação rápida (*controlado por difusão*) de troca do ligante água por moléculas de solvente aquoso, relacionado com o metabolismo celular ($[Ca(H_2O)_x]^{2+}$ + $\mathbf{H_2O}$ → $[M(H_2O)_{x-1}(\mathbf{H_2O})]^{2+}$ + H_2O), levou a seleção dos íons Ca^{2+}, que se encontram dentro da célula, para uma resposta rápida de algum sinal extracelular. Essa troca (substituição) de ligante com o solvente é considerada uma reação simples em Química Inorgânica, mas considere as próximas reações.

4.1 Mecanismos de Reações de Substituição em Complexos Octaédricos

Considere dois exemplos de reações de substituição de água coordenada em complexos octaédricos dos metais de transição:

(a)

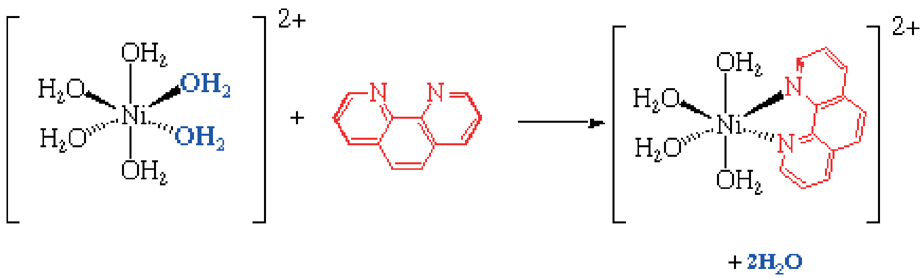


É provável que você esteja surpreso com a reação (a), pois H_2O sendo um ligante de campo mais forte que Br^-, não seria de esperar essa reação de substituição de ligante. Entretanto, existe o assim chamado *efeito trans*, também denominado *efeito trans* estrutural que está relacionado com a labilização da ligação metal-ligante em posição trans ao ligante que exerce esse efeito, em reações de substituição de ligantes em complexo quadrado plano e também em complexos octaédricos dos metais de transição. A intensidade do *efeito trans* está de acordo com os seguintes grupos, mas esta é apenas uma amostragem

empírica, indicando que NH_3 exerce um *efeito trans* no sentido de facilitar a substituição de H_2O, conforme a reação (a): $F^- < H_2O < OH^- < NH_3 < Cl^- < Br^- < I^- < SCN^-$.

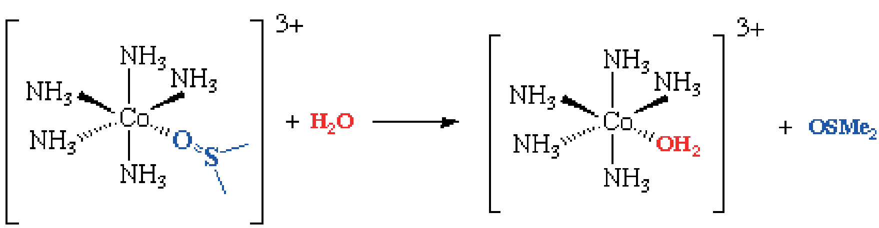
Por outro lado, na reação (b) temos o *efeito quelato* que favorece a substituição de duas moléculas de água pelo ligante bidentado, o-fenantrolina, como era de se esperar.

(b)



- **Exemplos de reações de solvólise e de hidrólise**

Como a maioria das reações de substituição ocorre em solução aquosa o termo utilizado para a substituição de um grupo ligante na esfera de coordenação do metal por moléculas de água é hidrólise. Portanto, hidrólise é um caso especial de solvólise. Essas reações são normalmente realizadas em meio ácido ou básico. Note, no seguinte exemplo, que o ligante dimetilsulfóxido foi substituído por H_2O do solvente, em uma reação de hidrólise:



As reações de substituição de ligantes em complexos ocorrem normalmente através de um entre 3 possíveis mecanismos clássicos: (1) *mecanismo dissociativo* (equivalente ao mecanismo SN_1 na Química Orgânica); (2) *mecanismo associativo* (equivalente ao mecanismo SN_2) e (3) *mecanismo intertroca* (um mecanismo do tipo consertado), que pode ter caráter dissociativo ou associativo. Além destes três mecanismos clássicos, também será apresentado um mecanismo catalisado por base, denominado *mecanismo CB*.

A partir de estudos sobre os mecanismos das reações químicas em geral, espera-se poder chegar a um elevado nível de entendimento de como as moléculas reagem e assim é possível projetar rotas para a síntese de novos produtos ou para evitar a formação de subprodutos indesejáveis na reação. Esta é a parte aplicada do estudo dos mecanismos de reações químicas.

4.1.1 - O Mecanismo Dissociativo

A dissociação, que envolve quebra de ligação, é a *etapa lenta* e determina a *lei de velocidade* da reação, sendo ML_5 um intermediário na reação. Observe as etapas do mecanismo, a reação global e depois compare com as outras possibilidades de mecanismos.

$$\text{a) } ML_6 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ML_5 + L \quad \text{(etapa lenta)} \longrightarrow V = k_{obs}[ML_6]$$

$$\text{b) } ML_5 + X \xrightarrow{k_2} ML_5X \quad \text{(etapa rápida)}$$

$$ML_6 + X \xrightarrow{k_{obs}} ML_5X + L$$

Para se testar uma proposta de mecanismo para a reação de interesse, precisamos determinar k_{obs} (k_{obs} = constante cinética observada, ou seja, medida experimentalmente), através do acompanhamento da cinética da reação à temperatura constante. Essa constante cinética irá indicar, após examinar o gráfico de k_{obs} versus [X] se a reação é de *primeira ordem*, pois a *etapa lenta* é a dissociação do complexo de partida, conforme a proposta para um *mecanismo dissociativo*.

De acordo com o mecanismo proposto o intermediário ML_5 se mantém em *estado de concentração estacionária*, ou seja, à medida que é formado na primeira etapa também é consumido na segunda etapa da reação. Portanto, a derivada da sua concentração em solução, em função do tempo de reação, é igual a zero. Assim, podemos isolar uma expressão para $[ML_5]$ e depois substituir na lei de velocidade.

$$\frac{d[ML_5]}{dt} = \kappa_1[ML_6] - \kappa_{-1}[ML_5][L] - \kappa_2[ML_5][X] = 0$$

$$= \kappa_1[ML_6] - [ML_5](\kappa_{-1}[L] + \kappa_2[X]) = 0$$

$$Portanto,\ \kappa_1[ML_6] = [ML_5](\kappa_{-1}[L] + \kappa_2[X])$$

$$[ML_5] = \frac{\kappa_1[ML_6]}{\kappa_{-1}[L] + \kappa_2[X]}$$

No equilíbrio, a velocidade de formação do produto = velocidade de consumo dos reagentes:

$$\frac{d[ML_5X]}{dt} = \kappa_2[ML_5][X] = -\frac{d[ML_6]}{dt}$$

Sendo,

$$V = \kappa_{obs}[ML_6] = \kappa_2[ML_5][X]$$

$$V = \frac{\kappa_1\kappa_2[X]}{\kappa_{-1}[L] + \kappa_2[X]}[ML_6]$$

Ou

$$\kappa_{obs} = \frac{\kappa_1\kappa_2[X]}{\kappa_{-1}[L] + \kappa_2[X]}$$

A partir da expressão para k_{obs}, que é uma constante acumulada experimental de velocidades da reação, e sendo $k_2[X] >>> k_{-1}[L]$, devido às condições experimentais de grande excesso do ligante substituinte em relação à concentração do complexo ML_6 (*condições de pseudo- primeira ordem*), portanto, $k_{obs} = k_1$. Isto está de acordo com uma cinética de primeira ordem em relação a ML_6 e ordem zero em relação à [X], indicando que k_1 não depende da concentração do ligante substituinte X, o que é de se esperar para um mecanismo dissociativo.

O gráfico apresentado na Figura 59 representa esse mecanismo. Note que, em termos experimentais, devemos realizar as corridas cinéticas variando-se a concentração do substituinte X e para cada corrida cinética, na mesma temperatura, devemos calcular o valor para k_{obs}. Isto significa que se o gráfico, construído a partir dos resultados experimentais para a *constante de velocidade de pseudo-primeira ordem* em função da concentração do ligante substituinte X, apresentar o perfil da Figura 59 e que estaríamos lidando com um possível mecanismo dissociativo, ou seja, os resultados experimentais estariam de acordo com o modelo teórico.

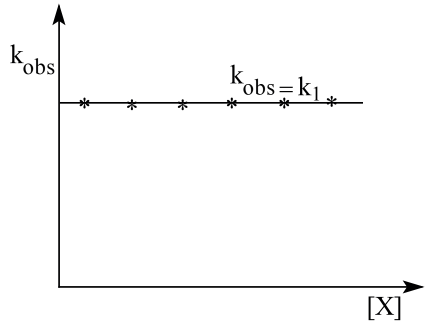


Figura 59 – Representação do gráfico de k_{obs} versus concentração do ligante substituinte para um mecanismo dissociativo

Exemplo para mecanismo dissociativo:

$$\underset{\lambda_{max}=530\ nm}{[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\lambda_{max}=495\ nm}{[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}} + Cl^-$$

Nesta reação o ligante H_2O se encontra em grande excesso, com relação ao complexo de partida, pois H_2O também é o solvente na reação não sendo possível se avaliar o efeito da variação da concentração do ligante substituinte sobre o valor de k_{obs}. Uma alternativa seria verificar o efeito de um grupo X^-, em complexos do tipo $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, sobre o valor de $k_{obs,}$ para a reação de hidrólise em uma série de complexos. Este estudo foi realizado C.H. Langford (**Inorg. Chem**., v. 4, p.265, 1965) em que X = F^-, $H_2PO_4^-$, Cl^-, Br^-, I^-, e NO_3^- e será apresentado depois, para se distinguir o *mecanismo dissociativo* de um *mecanismo intertroca* dissociativo.

4.1.2 - O Mecanismo Associativo

A associação, com formação de ligação, é a *etapa lenta*, sendo ML_6X um intermediário na reação.

$$\text{a) } ML_6 + X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ML_6X \qquad \text{(etapa lenta)} \longrightarrow \quad V = k_{obs}\,[ML_6]\,[X]$$

$$\text{b) } ML_6X \xrightarrow{k_2} ML_5X + L \text{ (etapa rápida)}$$

$$ML_6 + X \xrightarrow{k_{obs}} ML_5X + L$$

Utilizando a hipótese do estado estacionário para a $[ML_6X]$ e considerando que [X] >>> $[ML_6]$ temos uma *condição de pseudo-primeira ordem* e assim podemos determinar k_2 a partir do coeficiente angular do gráfico de k_{obs} vs [X], pois $k_{obs} = k_2$ [X], conforme a Figura 60. Do mesmo modo que comentamos anteriormente, em termos experimentais, devemos repetir as corridas cinéticas variando-se a concentração do substituinte X e para cada corrida cinética, na mesma temperatura, devemos calcular o valor para a *constante*

de velocidade observada, k_{obs}.

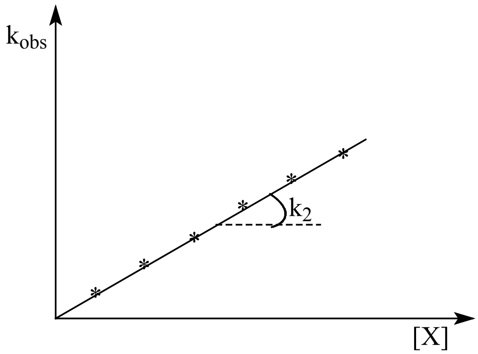


Figura 60 – Representação do gráfico de k_{obs} versus concentração do ligante substituinte para um mecanismo associativo

Exemplo para *mecanismo associativo*:

$$[Rh(NH_3)_5H_2O]^{3+} + X^- \xrightarrow{k_X} [Rh(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O$$

$\frac{k_X}{k\,H_2O}$	X
1,0	SO_4^{2-}
2,6	Cl^-
4,9	Br^-

A relação k_x / kH_2O indica formação de espécie intermediária heptacoordenada no *estado de transição,* o que é uma evidência para um *mecanismo associativo*.

Representamos no diagrama a seguir (Figura 61), o perfil da energia em relação à coordenada da reação, para reações de substituições endergônicas ($\Delta G^{\neq} > 0$) de ligante, que ocorrem em duas etapas através de mecanismos dissociativo ou associativo. Observe no gráfico um poço de energia, entre $\neq_1$ (primeiro estado de transição) e $\neq_2$ (segundo estado de transição), relacionado ao intermediário ML_5, para um mecanismo dissociativo, ou para o intermediário ML_6X, para um *mecanismo associativo*. Portanto, em ambos os mecanismos (dissociativo e associativo), a primeira etapa é lenta e define a *lei de velocidade* da reação de substituição em complexos octaédricos dos metais de transição.

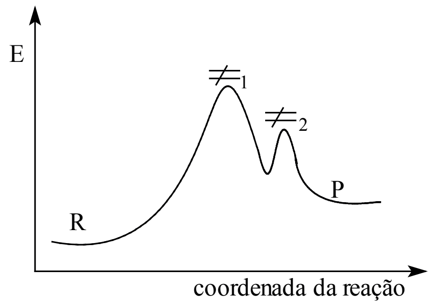


Figura 61 – Representação do perfil de uma reação endergônica que ocorre através de mecanismo dissociativo ou associativo

O processo **dissociativo é unimolecular** (a dissociação é a *etapa lenta*) enquanto que o processo **associativo é bimolecular** (a associação é a *etapa lenta*). Para se distinguir um mecanismo I_D (*intertroca dissociativo*) de um mecanismo I_A (*intertroca associativo*) é necessário observar o efeito do grupo ligante de saída e do grupo ligante de entrada (substituinte), sobre a *constante de velocidade*, pois não é possível detectar algum intermediário na reação. Podemos antecipar a influência do grupo de saída (no complexo de partida) e do substituinte (grupo de entrada) na *constante de velocidade*, em relação aos mecanismos clássicos tratados aqui a parir das seguintes tendências:

Mecanismo	**Grupo de saída**	**Grupo de entrada**
Dissociativo (D)	Grande influência	Nenhuma
Associativo (A)	Pequena influência	Grande
Intertroca Dissociativo (I_D)	Significante	Pouco significante
Intertroca Associativo (I_A)	Pouco significante	Significante

4.1.3 - O Mecanismo Intertroca

Não existe um intermediário neste mecanismo, apenas é formado um *complexo ativado* com características dissociativo (I_D) ou associativo (I_A).

$$\text{a) } ML_5Y + X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ML_5Y{*}X \qquad \text{(pré - equilíbrio rápido)}$$

$$\text{b) } ML_5Y{*}X \xrightarrow{k_2} ML_5X + Y \qquad \text{(etapa lenta)} \longrightarrow V = k_{obs}\,[ML_5Y{*}X]$$

$$ML_5Y + X \xrightarrow{k_{obs}} ML_5X + Y$$

a. No pré-equilíbrio X está na *segunda esfera de coordenação*, se aproximando do metal.

b. A ligação metal – ligante (Y) se torna mais longa; A interação metal-X se torna mais curta, que passa para a primeira esfera de coordenação, com a liberação de Y.

Para simplificar a análise cinética, impomos as seguintes condições:

i) [X] é muito elevada (condições de pseudo-primeira ordem), $[X]_0 = [X]$

ii) $K_2 <<< k_{-1}$ (necessário para manter o equilíbrio na primeira etapa)

iii) $[M]_0 = [ML_5Y] + [ML_5Y{*}X]$

Aplicando a hipótese do estado estacionário,

$$\frac{d\,[ML_5Y*X]}{dt} = k_1\,[ML_5Y]\,[X] - k_{-1}\,[ML_5Y*X] - k_2\,[ML_5Y*X] = 0$$

$$= k_1([M]_0 - [ML_5Y*X])\,[X]_0 - k_{-1}\,[ML_5Y*X] - k_2\,[ML_5Y*X] = 0$$

$$\text{Portanto, } V = k_2\,[ML_5Y*X]$$

$$= \frac{k_2 K_1 [M]_0 [X]_0}{1 + K_1[X]_0 + k_2/k_{-1}}$$

Sendo $K_2 <<< k_{-1} \Rightarrow k_2/k_{-1}$, que pode ser omitido da expressão acima, reduz a *lei de velocidade* da reação a seguinte expressão:

$$V \simeq \frac{k_2 K_1 [M]_0 [X]_0}{1 + K_1[X]_0}$$

Como já comentamos, não existe um intermediário para o *mecanismo intertroca*, mas os reagentes devem atingir o *complexo ativado* para se transformar em produtos, conforme representado na Figura 62 para uma *reação endergônica* ($\Delta G^{\neq} > 0$).

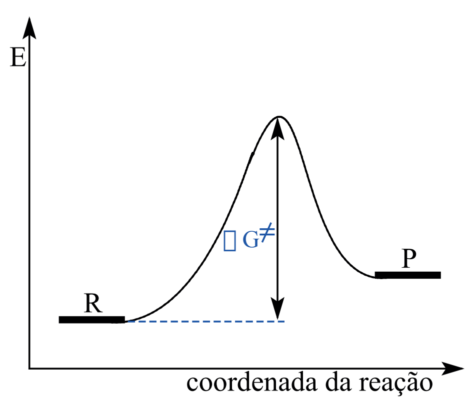


Figura 62 – Representação do perfil de uma reação endergônica que ocorre através de mecanismo intertroca

Não seria possível se distinguir, a partir de dados cinéticos, entre um *mecanismo intertroca* e um mecanismo dissociativo, mas deve-se tentar isolar um intermediário e caso o intermediário apresente composição ML_5 seria indicação de mecanismo dissociativo. Como exemplo para este mecanismo, vamos retornar à reação de hidrólise de complexos do tipo $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ em condições ácidas, estudadas por C.H. Langford (**Inorg. Chem**., v.4, p.265, 1965) em que X = F^-, $H_2PO_4^-$, Cl^-, Br^-, I^-, e NO_3^-, conforme a representação na Figura 63:

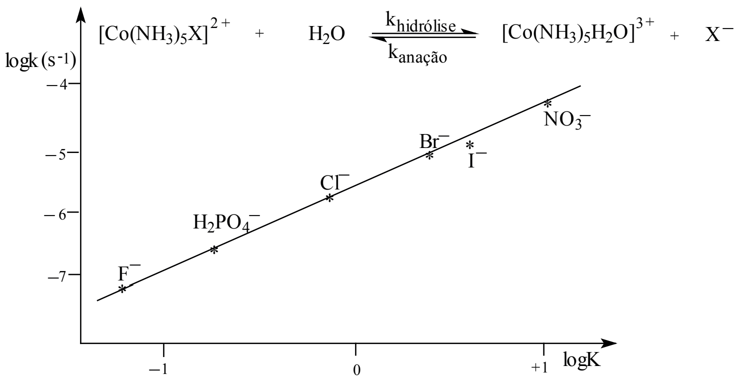


Figura 63 – Representação do gráfico de logk versus logK para reações de hidrólise do complexo $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ em condições ácidas

O gráfico de log $k_{hidrólise}$ versus log $K_{anação}$ (K = constante de equilíbrio para a reação de hidrólise em relação à reação com os outros ânions), conforme representado na Figura 24 demonstra que a hidrólise é dependente da natureza do ligante X^-, que é o grupo de saída na reação de substituição. Esta dependência da *constante de velocidade* em relação à *nucleofilicidade* do grupo de saída se constitui em uma evidência para uma ativação dissociativa, entretanto, como não foi possível isolar, nem detectar um intermediário, levou o autor do artigo citado a preferir classificar o mecanismo como I_D.

Uma reta no gráfico de log k versus log K (Figura 24), indica uma *relação linear de energia livre*, sugerindo que todos os complexos apresentam o mesmo mecanismo. Note que $k(s^{-1})$ = *constante de velocidade* da reação e K = *constante de equilíbrio da reação*.

As relações lineares de energia livre são comuns quando desejamos estabelecer o mecanismo de reações, podendo ser demonstradas, como segue:

$$-\Delta G = 2{,}3RT \log K$$ Parâmetro termodinâmico, obtido a partir de constantes de estabilidades ou potenciais redox.

$$-\Delta G^{\neq} = 2{,}3RT \log k^{\neq}$$ Parâmetro termodinâmico de ativação, obtido a partir de constantes de velocidades à várias temperaturas. Indica a influência de $\Delta H^{\neq}$ e $\Delta S^{\neq}$ na velocidade da reação.

$$\frac{\Delta G^{\neq}}{2{,}3 \log \frac{kh}{k_B T}} = \frac{\Delta G}{2{,}3 \log K} \Longrightarrow \log k = \frac{\Delta G^{\neq}}{\Delta G} \log K + \log \frac{k_B T}{h}$$

Generalizando, $\log k = A \log K + B$

Portanto, um gráfico de log k versus log K, sendo linear, indica que o mesmo mecanismo está operando nas reações dos complexos analisados.

- **Previsões para mecanismos de reações de substituição em complexos octaédricos dos metais de transição e a diferença conceitual entre *estável, inerte, instável* e *lábil*:**

1. O mecanismo mais provável nessas reações de substituição em que o íon metálico central é da primeira série de transição é o dissociativo e para um metal da segunda e da terceira séries o mecanismo mais provável seria associativo;
2. Mesmo que a reação seja termodinamicamente favorável ($\Delta G < 0$), a energia de ativação irá retardar a velocidade da reação, ou seja, o fato de um reagente ser estável ou instável não indica a velocidade da reação;
3. A EACC (*Energia de Ativação do Campo Cristalino*) = diferença entre a EECC (Energia de Estabilização do Campo Cristalino) de ML_6 em relação ao intermediário reativo (ML_5), indicará se o complexo é cineticamente *Inerte* ou *lábil*. Portanto, deve-se tentar isolar o intermediário para se confirmar um mecanismo dissociativo. O termo inerte (para reações "lentas") e lábil (para reações "rápidas") é utilizado em cinética química quando $t_{1/2} < 1$ minuto e $t_{1/2} >$ 1 minuto, respectivamente, em solução 0,1M de concentração dos reagentes e a temperatura de 25°C;
4. *Íons lábis*: d^1, d^2, d^7, d^9 e d^{10}; Spin alto d^4, d^5 e d^6 (EACC = pequena ou zero);
5. *Íons Inertes* (d^3, spin baixo d^4, d^5 e d^6, d^8): mesmo estáveis, reagem lentamente em comparação com *íons lábis*;

Os termos lábis e inertes estão relacionados com a cinética da reação, enquanto que estável e instável se referem à termodinâmica da reação. Assim, torna-se muito importante se distinguir entre instabilidade e labilidade. A labilidade de um complexo é dependente da energia de ativação, isto é, da diferença de energia entre os reagentes e o complexo ativado, indicando que para uma Ea baixa, a velocidade da reação deve ser rápida. Por outro lado a instabilidade de um composto é decidida pela diferença de energia livre (ΔG)

entre reagentes e produtos, sendo uma análise termodinâmica. Considere os seguintes complexos em reações de substituição de ligantes e respectivos valores de tempo de meia vida:

$[Ni(CN)_4]^{2-} + 4\ {}^{14}CN^- \leftrightarrows [Ni({}^{14}CN)_4]^{2-} + 4\ CN^-$ $t_{1/2} \approx$ 30 segundos

$[Mn(CN)_6]^{3-} + 6\ {}^{14}CN^- \leftrightarrows [Mn({}^{14}CN)_6]^{3-} + 6\ CN^-$ $t_{1/2} \approx$ 1 hora

$[Cr(CN)_6]^{3-} + 6\ {}^{14}CN^- \leftrightarrows [Cr({}^{14}CN)_6]^{3-} + 6\ CN^-$ $t_{1/2} \approx$ 24 dias

Observe que $[Ni(CN)_4]^{2-}$ é um exemplo para complexo termodinamicamente estável, mas cineticamente lábil, enquanto que $[Mn(CN)_6]^{3-}$ e $[Cr(CN)_6]^{3-}$ são exemplos de complexos estáveis e inertes. Por outro lado, um exemplo clássico para um complexo termodinamicamente instável e cineticamente inerte é $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ em solução áçida em que se espera a seguinte decomposição:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6\ H_3O^+ \leftrightarrows [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6\ NH_4^+ \ (K = 10^{25})$$

Considerando o elevado valor da constante de equilíbrio, a reação pode ser apresentada como: $[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6\ H_3O^+ \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6\ NH_4^+$

Assim, podemos resumir as diferenças conceituais discutidas acima:

Complexo estável: $\Delta G > 0$; Complexo instável: $\Delta G < 0$

Complexo inerte: $\Delta G^{\neq} > 0$; Complexo lábil: $\Delta G^{\neq} < 0$

4.1.4 - Detecção do Intermediário de Reação

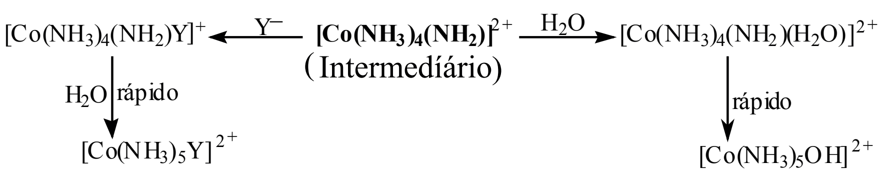
Como já apresentamos, a hidrólise em meio ácido de uma série de complexos de formula geral $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, foi interpretada através de um *mecanismo intertroca dissociativo*. Entretanto, durante a hidrólise básica desses complexos foi detectado o intermediário $[Co(NH_3)_4(NH_2)]^{2+}$ (**J. Amer. Chem. Soc**., v. 88, p. 5443, 1966).

O mesmo intermediário também foi detectado para *reações de hidrólise básica* desses complexos na presença de ânions como Y = NO_2^-, SCN^- e N_3^-, como ligantes substituintes, que competem com OH^- para a substituição do grupo X no complexo de partida. A seguinte tabela resume a % de formação de complexos de fórmula geral $[Co(NH_3)_5Y]^{2+}$, em relação ao produto da hidrólise básica ($[Co(NH_3)_5OH]^{2+}$), mantendo-se $[OH^-]$ = 0,125 M e [Y] = 1,0 M.

Note a seguir que a relação $[Co(NH_3)_5Y]^{2+}/[Co(NH_3)_5OH]^{2+}$ é aproximadamente constante, o que é uma evidência para a competição entre o grupo Y e o íon OH^- pelo complexo $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, para formar os produtos $[Co(NH_3)_5Y]^{2+}$ e $[Co(NH_3)_5OH]^{2+}$.

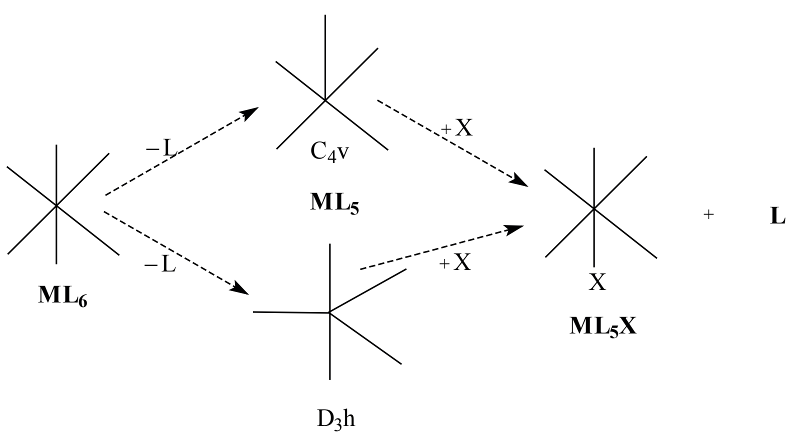
Y	X: Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-
NO_2^-	4,2	5,0	4,5	5,1
SCN^-	5,5	6,1	6,3	6,9
N_3^-	8,5	8,7	9,8	10,0

Portanto, mesmo sendo preferencial a reação de hidrólise básica, as reações competitivas passam pelo mesmo intermediário, portanto, o mecanismo é dissociativo. A seguir se encontram as reações envolvidas, destacando-se o intermediário que será transformado nos respectivos produtos.

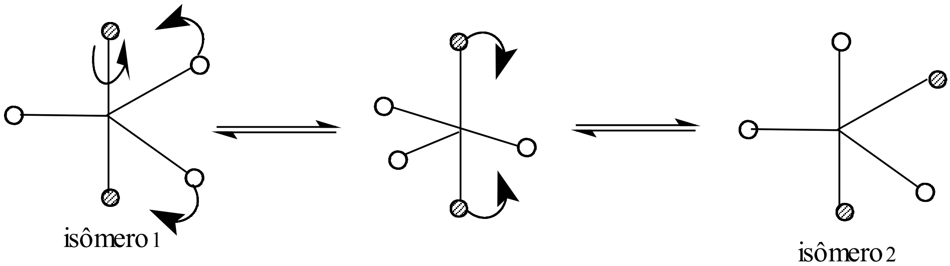


4.1.5 - Intermediário C_4v ou D_3h para Mecanismo Dissociativo

Podemos ter um *mecanismo dissociativo* em um complexo ML_6, através de um intermediário com estrutura pirâmide de base quadrada (C_4v) ou um intermediário bipirâmide trigonal (D_3h), conforme a seguinte representação:



Entretanto, é possível a interconversão de intermediários com estrutura bipirâmide trigonal, através de um mecanismo conhecido como *pseudo-rotação de Berry*. A interconversão dessas geometrias resulta na troca de 2 ligantes, de posição equatorial para axial e vice versa, de acordo com a seguinte representação para a isomerização de uma estrutura D_3h.

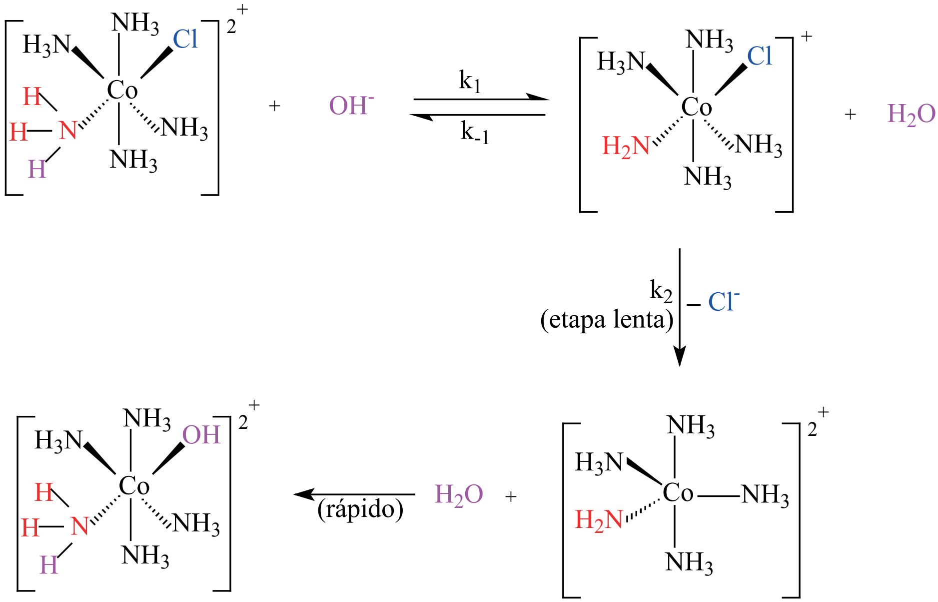


O complexo $[Ni(CN)_5]^{3-}$ existe nas geometrias D_3h e C_4v, em um mesmo cristal (MEUTTERTIES, E. L.; GUGGENBERGER L. J., **J. Am. Chem. Soc**., v. 96, p. 1748, 1974). Quando $\Delta S^{\neq} > 0$ (em um mecanismo dissociativo), isso seria indicativo de um intermediário C_4v que conduz a substituição com retenção de configuração, mas quando $\Delta S^{\neq} < 0$ (em *mecanismo associativo*) indica se tratar de um intermediário D_3h, pois conduz a substituição com mudanças estereoquímicas.

4.1.6 - O Mecanismo CB

A maioria das reações de substituição em complexos octaédricos da série de transição ocorre pelo mecanismo dissociativo, sendo a substituição insensível ao grupo de entrada. Entretanto, em meio básico os complexos de Co^{3+} com amino-ligantes, por exemplo, NH_3 são sensíveis à natureza do grupo de entrada. As reações CB (Catalisadas por Base) são geralmente muito mais rápidas que a correspondente hidrólise em solução ácida.

O *mecanismo CB*, conforme representado a seguir, envolve uma *etapa de pré-equilíbrio*, com a remoção de um próton do ligante NH_3 e esta etapa é geralmente muito rápida, cerca de 10^5 vezes mais rápida que a etapa da perda do grupo de saída, que é típica em um *mecanismo dissociativo*.



Nessas reações, a velocidade é expressa pela seguinte expressão:

$$-\frac{d[\text{complexo}]}{dt} = \frac{k_2K[\text{complexo}][OH^-]}{1 + K[OH^-]}$$

Para complexos de Pt^{4+}, onde K é pequeno (da ordem de 0,01 a 0,2) de modo que K[OH] <<< 1, a *lei de velocidade* fica reduzida ao valor observado experimentalmente, ou seja, $v = k_{obs}[\text{complexo}][OH^-]$, onde $k_{obs} = k_2K$.

4.1.7 - O Princípio da Reversibilidade Microscópica

Para um sistema em equilíbrio, o mecanismo para a reação direta deve ser o mesmo da reação inversa, pois os caminhos são invertidos. Richard C. Tolman (**Phys. Ver**., v. 23, p. 699, 1924), baseado em princípios de Mecânica Estatística estabeleceu que processos moleculares em equilíbrio ocorrem com velocidades iguais nos sentidos direto e inverso. O *princípio da reversibilidade microscópica* estabelece que o percurso da reação direta e inversa é exatamente o mesmo, portanto os mecanismos são invertidos. Considere a Figura 64, para o perfil de uma reação de acordo com o equilíbrio indicado. Observe que o intermediário e os complexos ativados são comuns para ambos os sentidos da reação.

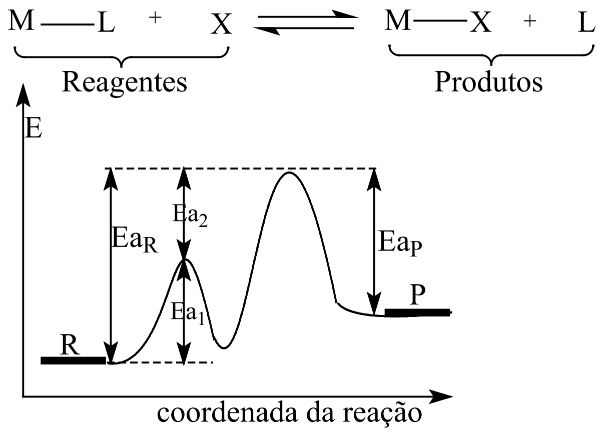


Figura 64 – Representação do perfil de uma reação de substituição e o principio da reversibilidade microscópica

Para a reação direta (R→P) existe um pré-equilíbrio rápido para formar o intermediário, seguido da segunda ativação, que é a *etapa lenta*, para gerar os produtos; Na reação reversa (P→R), a primeira etapa (Ea_P) é lenta, atinge-se um intermediário, seguida da recomposição dos reagentes. Como reagentes e produtos não são idênticos, portanto a energia de ativação para a reação direta ($Ea_R = Ea_1 + Ea_2$) é diferente da energia de ativação para a reação inversa (Ea_P) e assim existirá um sentido preferencial para a reação, mas ambos os processos apresentam mecanismos consistentes com a lei de velocidade, que depende da *etapa lenta* do processo.

Exercício de autoavaliação: Qual é o sentido preferencial para a reação, de acordo com o perfil de reação apresentado na Figura 25? Justifique a sua resposta.

4.1.8 - Temperatura Isocinética e a Definição de um Mecanismo Comum

Considere uma série de reações de substituição em um complexo octaédrico, conforme representadas a seguir, em que X = Cl^- (cloreto); Br^- (brometo); NO_3^- (nitrato); SCN^- (isotiocianato – a coordenação do ligante com o metal ocorre via nitrogênio); NCS^- (tiocianato – a coordenação do ligante com o metal ocorre via enxofre).

$$[Cr^{3+}(H_2O)_5(OH)]^{2+} + X^- \rightarrow [Cr^{3+}(H_2O)_5(X)]^{2+} + OH^-$$

Para estas reações, $\Delta G^{\neq}$ varia muito pouco, ou seja, $\Delta H^{\neq} \approx T\Delta S^{\neq}$, o que indica um mecanismo comum nestas substituições. A temperatura T, em um gráfico de $\Delta H^{\neq}$ versus $\Delta S^{\neq}$, conforme a representação na Figura 65 é denominada *temperatura isocinética* e corresponde ao coeficiente angular da reta nesse gráfico. A *temperatura isocinética* representa a temperatura em que as reações ocorrem na mesma velocidade, portanto

apresentam o mesmo mecanismo.

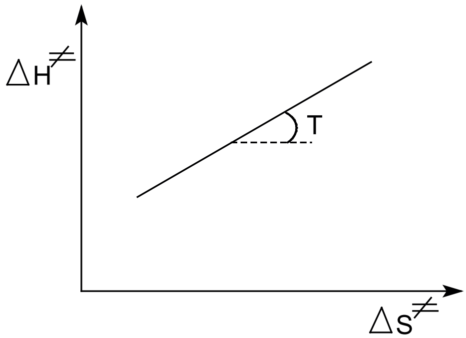


Figura 65 – Representação do gráfico de $\Delta H^{\neq}$ versus $\Delta S^{\neq}$ para o cálculo da temperatura isocinética

Para um determinado mecanismo, as reações realizadas a temperaturas abaixo da *temperatura isocinética* são controladas por $\Delta H^{\neq}$ e as reações realizadas a temperaturas acima de T são controladas por $\Delta S^{\neq}$. Portanto, a partir do acompanhamento cinético de várias reações, como as indicadas acima, e em várias temperaturas é possível determinar a *temperatura isocinética* e propor o mecanismo.

Exercício de autoavaliação: Mesmo sem dispor de dados experimentais, mas considerando que as reações ocorrem na *temperatura isocinética* qual seria o mecanismo mais provável para as reações discutidas neste item?

- **Estudo cinético e uma proposta de mecanismo para a aquação do complexo $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ em meio ácido**

Escolhemos a reação de aquação do complexo $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ pois este complexo foi comentado no texto.

1. Introdução

A velocidade da variação da concentração de um reagente ou de um produto da reação deve ser monitorada por alguma propriedade química ou física. Na reação de aquação do complexo $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ os dados cinéticos podem ser obtidos por espectroscopia eletrônica no visível, pois ambos os complexos (no reagente e no produto), são coloridos. A constante de velocidade de primeira ordem para esta reação de substituição pode ser determinada por uma metodologia clássica, em duas concentrações de solução ácida, para se estudar a substituição do ligante Cl^- por H_2O. A reação pode ocorrer por um mecanismo dissociativo, associativo, intertroca ou envolver catálise ácida. Em solução aquosa, os mecanismos dissociativo e associativo são indistinguíveis.

Para o mecanismo dissociativo podemos prever uma dependência de primeira

ordem em relação ao complexo $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, enquanto que na possibilidade associativa, teríamos uma dependência de segunda ordem geral, primeira ordem em relação [complexo] e primeira ordem em relação $[H_2O]$. Como a reação ocorre em água, a lei de velocidade torna-se, $v = k_{obs}[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, em que k_{obs} é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, sendo $k_{obs} = k_2[H_2O]$. k_2 é uma constante geral de segunda ordem.

A possibilidade de esta reação ser catalisada por ácido também deve ser investigada, pois são conhecidas reações de complexos semelhantes, como sendo de primeira ordem com relação à concentração tanto do complexo quanto $[H_3O^+]$. Embora o complexo de partida e o produto da reação absorvam em 550 nm, ambos apresentam diferentes coeficientes de absortividade molar (e) nesta região do espectro, o que permite o monitoramento da reação por espectroscopia eletrônica na região do visível.

2. Preparações das soluções do complexo em meio ácido

A preparação das soluções ácidas do complexo de cobalto (III) é realizada de acordo com o seguinte procedimento:

Prepare 100 mL de duas soluções HNO_3 0,10 M e 0,30 M;

Pese duas amostras para depois obter 100 mL de cada solução 1.2×10^{-2}M do complexo $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. O complexo é pouco solúvel, tanto em HNO_3 0,10M quanto em HNO_3 0,30M. Dissolva o complexo, sob agitação, inicialmente com cerca de 50 mL da solução ácida 0,10M, complete o balão volumétrico até a marca do menisco e repita o procedimento para a segunda solução.

3. Estudo Cinético da Aquação do Complexo $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$

Complete duas cubetas com as soluções ácidas do complexo e uma terceira cubeta com água deionizada para ser utilizada como referência em um espectrofotômetro de duplo feixe. A medida da absorbância em 550 nm deve ser realizada a temperatura de 50°C, a cada 10 minutos, durante 4 horas, pois a reação é lenta. Lembre-se que os complexos de Co^{3+} são inertes.

Assuma um comportamento de primeira ordem para a formação do produto, de modo que a lei de velocidade é descrita pela seguinte expressão: $v = k_{obs}$[complexo]. Obtenha k_{obs} a partir do gráfico de primeira ordem para os dados cinéticos. Se a reação for catalisada por ácido, a lei de velocidade terá a seguinte forma: $v = k[\text{complexo}][H_3O^+]^n$, onde n = 1, 2, 3,

Como um catalisador não é consumido na reação, $[H_3O^+]$ deve ser constante e nesse caso, a constante de velocidade k_{obs} pode ser determinada a partir do gráfico das duas reações, o que permite se avaliar a dependência da concentração da solução ácida na reação de substituição. Para calcular k_{obs} a partir dos dados cinéticos, você deve determinar $A_¥$, ou seja, o valor da absorbância da solução do complexo no tempo infinito.

O valor da absortividade molar do produto da reação, o aquocomplexo, é 21 M^{-1}.

cm^{-1} (transição d-d) em 550 nm. Lembre-se, da teoria cinética anterior, que a velocidade (para uma reação com cinética de primeira ordem) é igual ao coeficiente angular da reta, no gráfico de $\ln(A-A_{¥})$ versus t, em que A é absorbância da solução no tempo t.

Esperamos que o roteiro apresentado para a investigação cinética desta reação de substituição de ligante possa servir para lhe alertar sobre a necessidade de se testar hipóteses de prováveis mecanismos para uma reação química. Portanto, com os dados cinéticos, você teria condições de concluir que a reação é catalisada por ácido. Qual seria o mecanismo mais provável para esta reação de substituição? Proponha o mecanismo e defenda a sua proposta.

4.2 Mecanismos para Reações de Transferência de Elétrons

As reações de transferência de elétrons fazem parte de muitos processos químicos. Por exemplo, a corrosão do ferro e o transporte de elétrons ao nível da mitocôndria, são processos de redução-oxidação (redox) de interesse tecnológico e biológico, respectivamente. O desenvolvimento teórico e experimental da moderna Química de Coordenação tem recebido valiosas contribuições dos estudos sobre as reações de transferência de elétrons em complexos inorgânicos dos metais de transição.

Serão apresentados neste tópico os mecanismos clássicos para as reações de transferência de elétrons em complexos octaédricos, principalmente mononucleares dos metais de transição. Esperamos que você possa se apropriar dos conceitos e dos mecanismos, típicos para reações de transferência de elétrons em complexos octaédricos da série de transição apresentados e discutidos aqui.

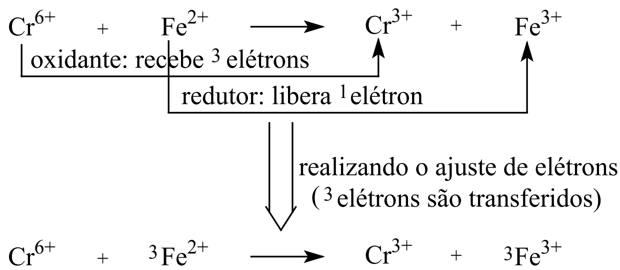
Uma maneira clássica de caracterizar uma reação redox, envolvendo centros metálicos está baseada na variação do número de oxidação dos íons metálicos envolvidos no processo, sendo utilizado para o balanceamento de reações redox. Entretanto, não é comum em disciplinas introdutórias de Química se chamar a atenção do estudante que nas reações de transferência de elétrons também pode haver a transferência de átomos, como serão exemplificadas aqui, e que as *reações de redução-oxidação* são classificadas como *complementares* ou *não complementares*.

As reações complementares são aquelas onde existe um número idêntico de moles de oxidantes e redutores, por exemplo, a seguinte reação envolve a transferência de um elétron, ficando claro a equivalência estequiométrica entre o redutor e o oxidante.

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + [Ru(NH_3)_6]^{2+} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + [Ru(NH_3)_6]^{3+}$$

Entretanto, a seguinte reação química é considerada não complementar, pois envolve um número diferente de moles de oxidantes e redutores, devido a uma diferente variação nos números de oxidação dos íons metálicos envolvidos no processo redox.

Confira a seguir, para você relembrar, o processo de ajuste dos elétrons e de cargas para o balanceamento da seguinte reação química redox:



As reações de transferência de elétrons, que serão discutidas neste item são classificadas como complementares e envolverão a transferência de apenas um elétron. Entretanto, outras reações de redução – oxidação de interesse biológico e tecnológico ocorrem por ambas as categorias, complementares e não complementares, podendo também envolver mais de um elétron.

As reações de transferência de elétron entre íons complexos ocorrem por uma série de ***etapas bimoleculares***, podendo-se distinguir, com relação à transferência de elétrons, entre os processos de *esfera interna* e de *esfera externa*. Nessas reações tanto pode ocorrer somente a transferência de elétrons (*reações de esfera externa*), como também pode ocorrer a transferência de elétrons e a transferência de espécies químicas entre os reagentes (*reações de esfera interna*) para a formação dos produtos da reação.

Serão apresentados os principais aspectos relacionados com as reações de transferência de elétrons pelo *mecanismo de esfera interna* e pelo *mecanismo de esfera externa*, envolvendo apenas complexos octaédricos clássicos dos metais de transição.

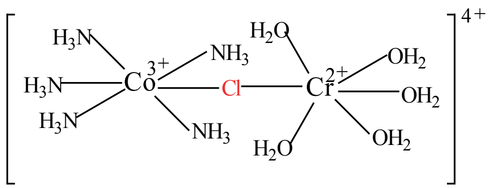
4.2.1 - Reações de transferência de elétrons em complexos Octaédricos

Considere as seguintes reações de transferência de elétrons, em meio ácido (por isso amônia foi transformada em amônio que é formado como produto na reação) e note as diferenças nos valores das constantes de velocidades. Note também que na segunda reação o redutor ($[Cr(H_2O)_6]^{2+}$) foi mantido, mas o oxidante foi trocado e desse modo o complexo $[Co(NH_3)_5\mathbf{Cl}]^{2+}$, reação (2), facilitou a reação redox. Observe a unidade nas *constantes de velocidade* ($M^{-1}s^{-1}$), indicando se tratar de *reações de segunda ordem*.

(1) $[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_4^+$ ($k = 1{,}6 \times 10^{-3}$ $M^{-1}s^{-1}$)

(2) $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} + Cr(H_2O)_5Cl]^{2+} + 5NH_4^+$ ($k = 6{,}0 \times 10^5$ $M^{-1}s^{-1}$)

Na segunda reação, em que ocorre um mecanismo de esfera interna, houve um expressivo aumento na velocidade, em relação à primeira reação onde opera o mecanismo de esfera externa. Na reação (2), o complexo de cobalto mudou de *inerte* (Co^{3+}) para lábil (Co^{2+}) e o complexo de crômio mudou de *lábil* (Cr^{2+}) para inerte (Cr^{3+}), havendo a transferência de um ligante **Cl**$^-$ do oxidante para o redutor. Henry Taube (**J. Amer. Chem. Soc**., v. 75, p. 4118, 1953), demonstrou a existência de um *intermediário binuclear* na *etapa lenta* da reação (2), conforme representado a seguir.



O oxidante e o redutor formam um intermediário, sendo o elétron transferido através do *ligante ponte*, conforme a seguinte representação (Figura 66). Note que destacamos apenas esta etapa no processo de esfera interna, mas como discutiremos com mais detalhes, essas reações ocorrem em três etapas.

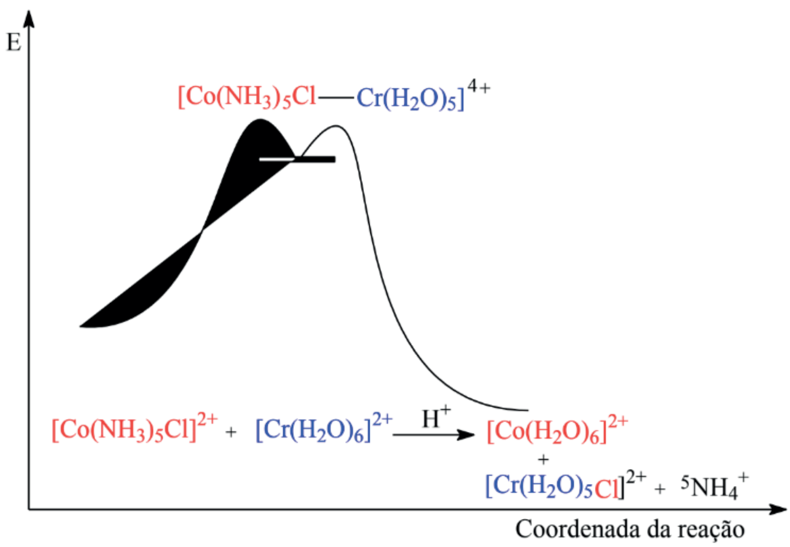


Figura 66 – Representação inicial do perfil de uma reação de transferência de elétrons com destaque para o intermediário da reação

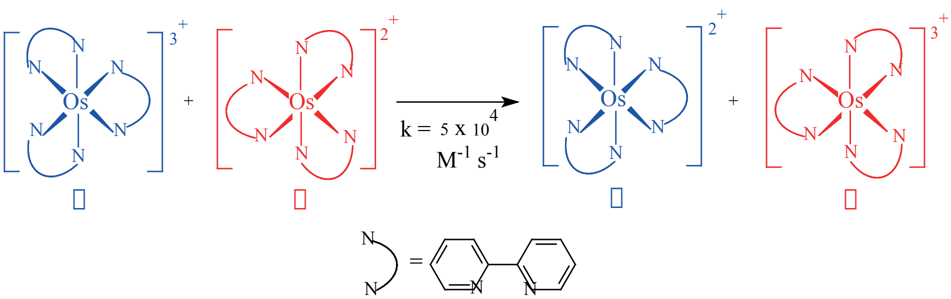
Em 1983 *Henry Taube* (1915-2005), ganhou o Prêmio Nobel de Química pelos estudos efetuados sobre as reações de transferência de elétrons, em especial, nos complexos dos metais de transição.

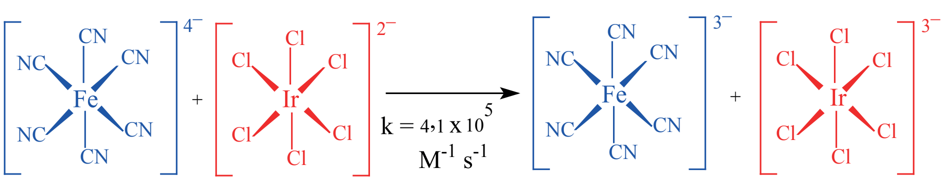
Serão apresentadas a seguir as principais características que distinguem as reações de transferência de elétrons através dos mecanismos de esfera externa e de esfera interna.

(I) *Mecanismo de esfera externa*: A transferência de elétrons é rápida, não havendo a substituição de ligantes. Este mecanismo ocorre preferencialmente entre complexos inertes para a substituição de ligantes. O elétron é transferido do redutor para o oxidante com as esferas de coordenação se mantendo intactas, ou seja, não há mudança química. Um dos reagentes se envolve com a esfera externa (*segunda esfera de coordenação*) do outro reagente e o elétron é transferido do redutor para o oxidante.

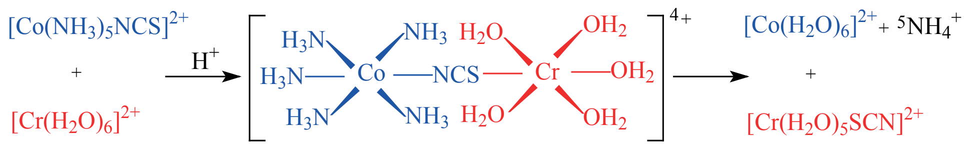
(II) *Mecanismo de esfera interna*: A velocidade de substituição de ligante em um dos reagentes é normalmente maior que a velocidade de transferência de elétrons, devendo existir um *ligante ponte* em um dos complexos. O oxidante e o redutor devem compartilhar um ligante em suas esferas internas (primeira esfera de coordenação) e o elétron é transferido, do redutor para o oxidante através do ligante ponte. Encontram-se a seguir dois exemplos de reações de esfera externa e um exemplo para esfera interna.

Nos seguintes complexos de ósmio, os dois *enantiômeros* (L e Δ) após a reação formam uma *mistura racêmica* (50% Λ e 50% Δ), o que demonstra a transferência de elétrons com retenção da configuração. Esta reação é considerada de *autotroca*, ou seja, os reagentes e produtos são quimicamente idênticos. O ligante bidentado para a primeira reação é a bipiridina, conforme representada a seguir.



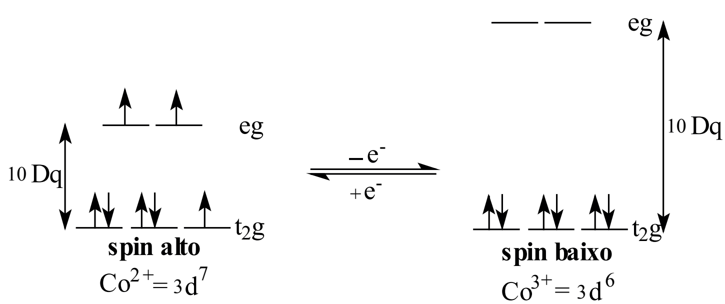


Apresentamos a seguir a formação de um intermediário, com ponte NCS^-, em uma reação de esfera interna em meio ácido e a correspondente *transferência do ligante ponte* do oxidante para o redutor:



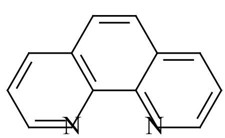
4.2.2 - Energia de Estabilização do Campo Cristalino e Transferência de Elétrons

O íon Co^{2+}, que apresenta spin alto, quando combinado com ligante de campo fraco irá formar complexo octaédrico paramagnético. Por outro lado, o íon Co^{3+}, que apresenta *spin baixo*, quando combinado com ligante de campo forte, irá formar complexo octaédrico diamagnético. Portanto, não seria energeticamente favorável, devido à necessidade de *inversão de spin*, a troca de elétrons entre um complexo diamagnético de Co^{3+} com um complexo paramagnético de Co^{2+}, conforme a seguinte representação. Note que 10 Dq do complexo de Co^{3+} é maior em relação a 10 Dq do complexo de Co^{2+} e assim, o valor de 10 Dq influenciará no valor da energia de ativação dessa reação redox.



Por outro lado, utilizando-se de ligantes apropriados para a obtenção de complexos octaédricos de Co^{2+} e Co^{3+} podemos modular o valor de 10 Dq e o estado de spin nos complexos octaédricos desses íons. Por exemplo, a reação do par redox $[Co(phen)_3]^{2+}$ - $[Co(phen)_3]^{3+}$ é rápida, pois o ligante o - fenantrolina é de campo forte, estabilizando por *retrodoação* o íon Co^{2+} na forma de spin baixo.

phen = o– fenantrolina



Do mesmo modo, a troca de elétrons entre os complexos $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ - $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, também seria rápida, pois água sendo um ligante de campo fraco favorece o paramagnetismo do complexo $[Co(H_2O)_6]^{3+}$. Portanto, podemos prever os seguintes pares redox como sendo favoráveis para *reações de autotroca*: (I) Co^{3+} (spin baixo) – Co^{2+} (spin baixo); (II) Co^{3+} (spin

alto) – Co^{2+} (spin alto).

Exercícios de autoavaliação

1. Utilize argumentos da **teoria do campo cristalino** para demonstrar as 2 situações apresentadas neste item.

2. Faça a previsão sobre a velocidade da reação (lenta ou rápida?) para a reação redox entre os complexos $[Co(phen)_3]^{2+}$ - $[Co(H_2O)_6]^{3+}$. Justifique a sua resposta. Informamos que o ligante phen = o – fenantrolina apresenta campo forte.

4.2.3 - Mecanismo para as Reações de Esfera Interna

As *reações de esfera interna* ocorrem em três etapas:

a. Formação de um *complexo precursor*;

b. Transferência de elétrons e formação do *complexo sucessor*;

c. Dissociação do *complexo sucessor*.

Representamos a seguir (Figura 67) um diagrama geral de energia livre que representa o processo de esfera interna, mas a *etapa lenta* pode ocorrer na etapa (a), ou (b) ou (c).

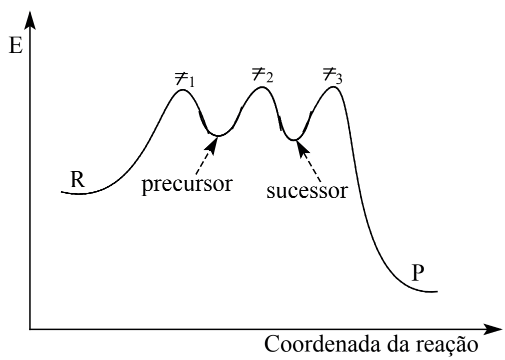


Figura 67 – Representação do perfil geral de uma reação de transferência de elétrons com destaque para o precursor e o sucessor na reação

Considere novamente a reação de transferência do íon cloreto do complexo de cobalto para o complexo de crômio, em meio ácido. Note que a primeira e a terceira etapas são de substituição, enquanto que a segunda etapa envolve a transferência do elétron, sendo a *etapa lenta* nesta reação.

Etapas no mecanismo:

a. Formação do *complexo precursor* (etapa rápida):

$$[Co^{3+}(NH_3)_5Cl]^{2+} + [Cr^{2+}(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [(NH_3)_5Co^{3+}ClCr^{2+}(OH_2)_5]^{4+} + H_2O$$

b. Transferência de elétrons e formação do *complexo sucessor* (*etapa lenta*):

$[(NH_3)_5Co^{3+}ClCr^{2+}(OH_2)_5]^{4+} \rightarrow \quad [(NH_3)_5Co^{2+}ClCr^{3+}(OH_2)_5]^{4+}$

c. Dissociação do *complexo sucessor* (etapa rápida):

$[(NH_3)_5Co^{2+}ClCr^{3+}(OH_2)_5]^{4+} \rightarrow \quad [Co^{2+}(H_2O)_6]^{2+} + [Cr^{3+}(H_2O)_5Cl]^{2+} + 5NH_4^+$

O seguinte diagrama de energia livre (Figura 68) representa o processo de esfera interna para esta reação em que a *etapa lenta* envolve a transferência do elétron (b), mas podemos ter outras situações.

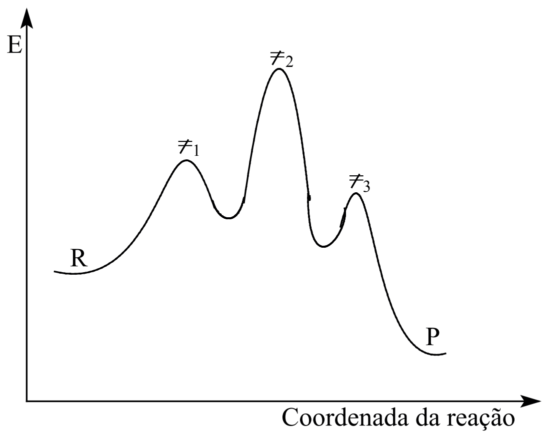


Figura 68 – Representação do perfil de uma reação de transferência de elétrons via esfera interna em que a *etapa lenta* ($\neq_2$) envolve a transferência do elétron (b)

Pela adição de Cl^- radioativo à solução dos complexos de partida ($[Co^{3+}(NH_3)_5$**Cl**] + $[Cr^{2+}(H_2O)_6]$), Henry Taube e colaboradores (**J. Am. Chem. Soc**., v. 75, p. 4118, 1953) encontraram apenas cloreto não radioativo no produto da reação ($[Cr^{3+}(H_2O)_5$**Cl**$]^{2+}$), o que constitui uma evidência experimental da transferência do grupo **Cl**$^-$, que é o ligante ponte, do complexo de cobalto ao complexo de crômio, através das etapas apresentadas no mecanismo da reação.

Embora um comportamento cinético de segunda ordem não se vincule a um determinado mecanismo, as reações de transferência de elétrons através de um mecanismo de esfera interna apresentam normalmente um comportamento típico em um padrão de cinética de segunda ordem. Considere o seguinte processo geral e a respectiva *lei de velocidade* para a formação do produto, onde k_3 = constante acumulada de velocidade para as etapas (b) e (c), para o mecanismo anterior.

$$OX{-}L + Red \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [OX{-}L{-}Red] \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} OX^- + Red\,L^+$$

$$V = \frac{k_1k_3}{k_2 + k_3}[OX{-}L][Red]$$

Considerando que:

i) Se $k_3 >>> k_2 \Rightarrow$ a etapa determinante da velocidade da reação é a primeira (a), ou seja, a formação do *complexo precursor*. Isto indica que a substituição de uma molécula H_2O no redutor ($[Cr^{2+}(H_2O)_6]^{2+}$) pelo *ligante ponte* é a *etapa lenta* no processo, portanto $V = k_1$[OX¾L] [Red]. Temos para esse caso o seguinte diagrama de energia livre (Figura 69) que representa o processo de esfera interna.

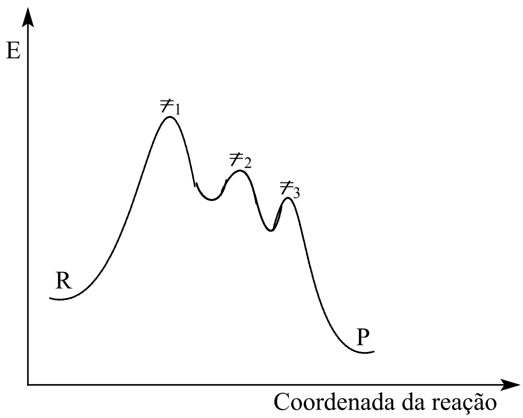


Figura 69 - Representação do perfil de uma reação de transferência de elétrons via esfera interna em que a formação do *complexo precursor* é a *etapa lenta* ($\neq_1$) no processo (a)

Exemplo 1: O agente redutor é um sistema inerte d^3 ($[V(H_2O)_6]^{2+}$) + Oxidante – L $\rightarrow [(H_2O)_5V^{2+}$ - L – Ox] → produtos.

ii) Se $k_3 <<< k_2 \Rightarrow$ a etapa determinante da velocidade da reação é um *rearranjo no complexo sucessor* (c). Nesse caso, v = K k_3 [OX¾L] [Red]. Temos para esse caso o seguinte diagrama de energia livre (Figura 70) que representa o processo de esfera interna.

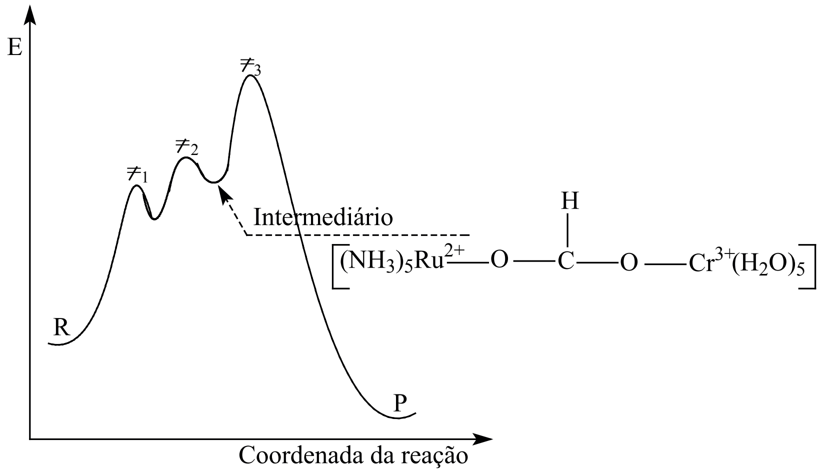


Figura 70 - Representação do perfil de uma reação de transferência de elétrons via esfera interna em que a formação do *complexo sucessor* é a *etapa lenta* ($\neq_3$) no processo (c)

Exemplo 2: Complexos de spin baixo d^6 (Ru^{2+}), atuam como redutores, em que a dissociação do *complexo sucessor* é a etapa determinante da velocidade da reação. Este *complexo sucessor* é geralmente estável, podendo ser isolado.

- **Fatores que Afetam a Velocidade das Reações de Esfera Interna**

Apresentamos a seguir algumas observações com relação às *reações de esfera interna*:

Formação do complexo precursor

Esta etapa está intimamente relacionada à velocidade de substituição em complexos octaédricos.

- Complexos d^3 são relativamente inertes;
- d^4 e d^5 spin alto são lábis;

A natureza do ligante ponte

Reações de transferência de elétrons por esfera interna são muito sensíveis à natureza do ligante ponte. O *ligante ponte* tem duas funções:

a. Manter junto os centros metálicos, redutor-oxidante, estabilizando o intermediário através da ligação metal – ligante ponte. Esta é uma contribuição termodinâmica;

b. A *contribuição cinética* se refere à transferência do elétron, sendo muito importante a mistura dos orbitais do par doador – aceptor.

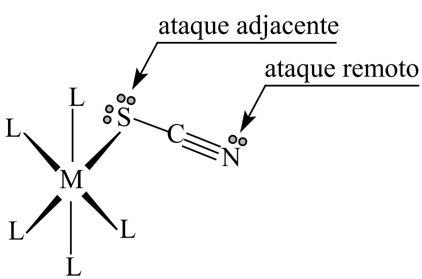
Existem dificuldades para se decidir se uma reação de transferência de elétrons ocorre por um mecanismo de esfera interna ou por esfera externa. Foram desenvolvidos alguns testes para esta finalidade (ESPERSON, J. H., **Inorg. Chem**., v. 4, p. 121, 1965),

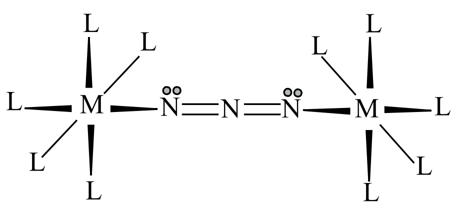
por exemplo, considere a seguinte reação:

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \xrightarrow{H^+} [Co(H_2O)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_5X]^{2+} + 5NH_4^+$$

$$X = N_3^- \text{ ou } NCS^-$$

O ânion azoteto forma um melhor intermediário para o mecanismo de esfera interna que o ânion tiocianato ou isotiocianato. Estudos sobre *reações de esfera interna*, envolvendo *ligante ponte*, têm demonstrado que as velocidades de redução podem ser controladas por *fatores estéricos*, pela estrutura eletrônica do *ligante ponte* ou pelo ponto de *ataque adjacente* ou *ataque remoto* do redutor. Comparamos, na seguinte representação, as possibilidades de ligação de um complexo $[Co(NH_3)_5(SCN)]^{2+}$, em que o átomo de enxofre está ligado ao centro de Co^{3+}, com outro complexo cujo *ligante ponte* é N_3^-. Note que o *ligante ponte* N_3^- coordena de maneira linear entre os centros metálicos, enquanto que o *ligante ponte* SCN^- coordena de maneira angular entre os centros metálicos.





No complexo $[Co(NH_3)_5(SCN)]^{2+}$, o átomo de nitrogênio terminal pode ser atacado pelo redutor $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, por exemplo, denominado *ataque remoto* e neste caso a velocidade da reação = 1,9 x 10^5 $M^{-1}s^{-1}$, que é comparável quando o *ligante ponte* é azoteto (velocidade = 3,0 x 10^5 $M^{-1}s^{-1}$). Entretanto, quando ocorre *ataque adjacente* do redutor, no átomo de enxofre, a velocidade da reação torna-se menor (velocidade = 8,0 x 10^4 $M^{-1}s^{-1}$).

Dissociação do complexo sucessor

A dissociação do *complexo sucessor*, após a transferência de elétrons, é a *etapa lenta* para a seguinte reação:

$$[Cr(H_2O)_6]^{2+} + [Ru^{3+}(NH_3)_5Cl]^{2+} \longrightarrow [Cr^{3+}(H_2O)_5Cl]^{2+} + [Ru^{2+}(NH_3)_5H_2O]^{2+}$$

$$[(NH_3)_5Ru^{2+}—Cl—Cr^{3+}(H_2O)_5]^{4+}$$

A razão para a estabilidade do *intermediário binuclear* é que ambos os complexos, de Cr^{3+} e Ru^{2+}, são inertes para reações de substituição. Quando ambos os reagentes, oxidante e redutor, forem inertes e não existir ligante capaz de fazer a ponte para formar o intermediário binuclear, o mecanismo deve ser de esfera externa.

4.2.4 - Mecanismo para as Reações de Esfera Externa

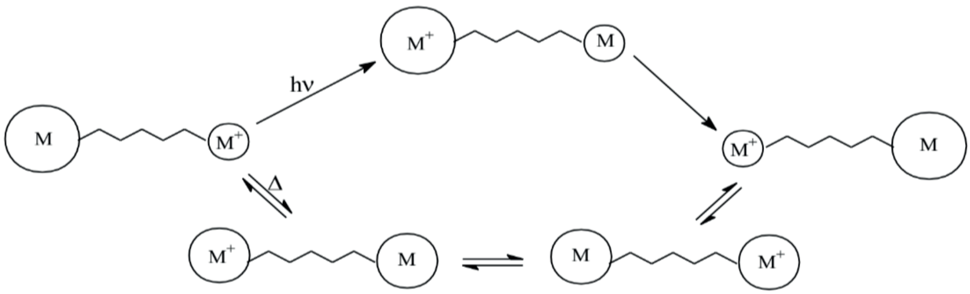
Em geral temos duas possibilidades para a transferência de elétrons pelo mecanismo de esfera externa: térmica e óptica. Existe uma diferença conceitual entre os dois processos, conforme será apresentada a seguir, mas no processo induzido por calor é necessário um rearranjo estrutural nos reagentes, anterior à etapa de transferência do elétron.

O sistema deve atingir uma configuração, onde as coordenadas nucleares de ambos os estados (fundamental e excitado) são idênticas. Por outro lado, considerando o *princípio de Franck-Condon*, no processo induzido por luz a transição é considerada vertical sem rearranjo nuclear, significando que a distância inter-nuclear é considerada a mesma no estado excitado em relação ao estado fundamental. Posteriormente, o sistema que se encontra vibracionalmente excitado, relaxa para resultar o produto em seu estado fundamental de equilíbrio.

O *princípio de Franck-Condon* foi proposto originalmente para a análise da estrutura vibracional no espectro eletrônico de moléculas diatômicas. Os processos de transferência de elétrons induzidas por fótons devem satisfazer as restrições de Franck-Condon em que a velocidade da transferência do elétron (≈ 10^{-15} seg) é maior em comparação com o movimento nuclear (≈ 10^{-13}seg). Portanto, considerando essa diferença de tempo, o núcleo é considerado “parado” durante uma transição eletrônica.
A separação do movimento eletrônico e nuclear tem base no argumento que o núcleo é muito mais pesado que um elétron, ou seja, o elétron responde instantaneamente ao rearranjo nuclear, mas o núcleo responde apenas lentamente a uma transição eletrônica. A idéia de se denominar *Princípio de Frank-Condon* foi a de homenagear o físico alemão James Franck e o físico norte-americano Edward U. Condon. Franck compartilhou um Prêmio Nobel, em 1925, por seu trabalho sobre as interações entre elétrons e átomos e Condon, entre outras realizações, trabalhou no Projeto Manhattan para desenvolver a bomba nuclear.

A seguinte figura apresenta uma distinção clássica entre os dois processos, para um *complexo de valência mista* simétrico. A transferência de elétrons, sem rearranjo

estrutural, pode ser realizada através da absorção de luz para formar um estado excitado. Essa absorção de luz é que origina as bandas de *transferência de carpa por intervalência*. O termo transferência de carga por intervalência entre íons metálicos foi introduzido na espectroscopia por *N. S. Rush* em 1967 (**Prog. Inorg. Chem**., v. 8, p. 391).



No processo termal (na parte de baixo da figura), a transferência de elétrons ocorre após a formação do complexo ativado, o que requer uma barreira térmica.

Para uma transferência rápida do elétron, não deve ocorrer mudança no momento angular de spin do elétron no estado de transição. Considere o seguinte exemplo para uma reação de esfera externa (k =1,1 $M^{-1}s^{-1}$, a 25°C).

$$[Co(phen)_3]^{2+} + [Co(phen)_3]^{3+} \rightleftharpoons [Co(phen)_3]^{3+} + [Co(phen)_3]^{2+}$$

$$t_{2}g^{6}eg^{1} \qquad t_{2}g^{6} \qquad\qquad t_{2}g^{6} \qquad t_{2}g^{6}eg^{1}$$

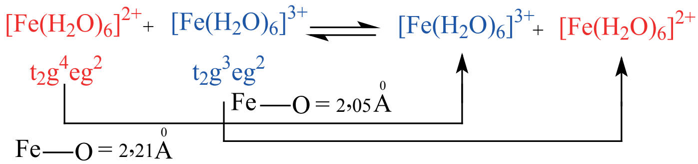
A reação é rápida o elétron é transferido sem mudança de spin, pois o - fenantrolina sendo um ligante de campo forte os complexos de Co^{2+} e de Co^{3+} se tornam de spin baixo.

A seguinte reação, entretanto, é lenta (k =10^{-9} $M^{-1}s^{-1}$, a 25°C), pois requer mudança na multiplicidade de spin entre as espécies oxidadas e reduzidas, pois NH_3 é um ligante de campo intermediário tendendo para fraco e neste caso prevalecem as características de spin alto para os complexos de Co^{2+} e de spin baixo para os complexos de Co^{3+}.

$$[Co(NH_3)_6]^{2+} + [Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+} + [Co(NH_3)_6]^{2+}$$

$$t_{2}g^{5}eg^{2} \qquad t_{2}g^{6} \qquad\qquad t_{2}g^{6} \qquad t_{2}g^{5}eg^{2}$$

Torna-se também necessário que o redutor e o oxidante sofram uma reorganização estrutural, antes da transferência do elétron, de modo que suas energias sejam iguais no estado de transição. Note na seguinte reação que a distância Fe – O é diferente para o redutor em relação ao oxidante na reação.



Para que ocorra a transferência do elétron, os regentes devem inicialmente equilibrar as suas energias, antes da transferência do elétron, de modo a apresentarem a mesma distância de ligação, formando um *complexo ativado* no estado de transição. Parte da energia de ativação do processo é gasta nessa etapa para atender ao ajuste das distâncias de ligação metal-ligante, conforme representamos na Figura 71. Esta energia é denominada energia de rearranjo da primeira esfera de coordenação. A energia de ativação prevista teoricamente para esta reação é de ≈ 25 $kJ.mol^{-1}$, mas o valor experimental é de ≈ 44,1 $kJ.mol^{-1}$.

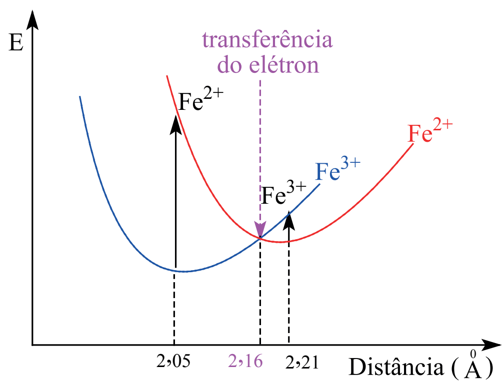
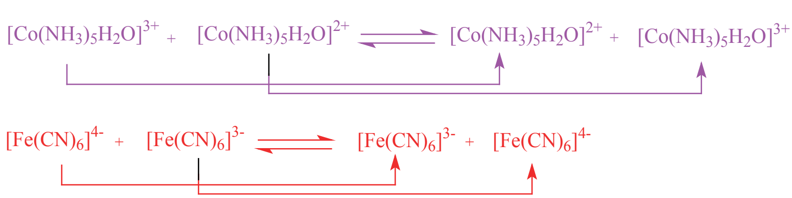


Figura 71 - Representação do perfil de uma reação de transferência de elétrons via esfera externa, evidenciando-se o processo de transferência de elétrons através da formação de um *complexo ativado* no estado de transição

As reações de transferência de elétrons que ocorrem pelo mecanismo de esfera externa são observadas em complexos inertes a substituição, portanto $k_{TE} > k_{subst}$. Será apresentado a seguir o mecanismo de esfera externa para a reação cruzada, em um processo termal, entre $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ e $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Reações de autotroca:



Reação cruzada:

$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5H_2O]^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

As *reações de esfera externa* ocorrem em três etapas:

a. Formação do *complexo precursor*;

b. Ativação química, transferência de elétrons e relaxação ao *complexo sucessor*;

c. Dissociação do *complexo sucessor*.

Considere novamente a reação anterior:

$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5H_2O]^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Etapas no mecanismo:

a) Formação do complexo precursor

$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} || [Fe(CN)_6]^{4-} \text{ (rápida)}$$

$$K = 1{,}5 \times 10^{3}\ M^{-1}s^{-1}$$

b) Ativação química, transferência de elétrons e relaxação ao complexo sucessor

$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} || [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5H_2O]^{2+} || [Fe(CN)_6]^{3-} \text{ (etapa lenta)}$$

$$K = 1{,}9 \times 10^{-1}\ M^{-1}\ s^{-1}$$
$$(t_1/_2 = 4\,s)$$

c) Dissociação do complexo sucessor

$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+} || [Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5H_2O]^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \text{ (rápida)}$$

K_{obs}: constante cinética acumulada = $K_{equilíbrio}k_{transferência\ de\ elétrons}$

As *reações de autotroca* são para os casos em que reagentes e produtos são quimicamente idênticos, portanto, $\Delta G^0 = 0$. Nas *reações cruzadas*, o produto é mais estável que os reagentes ($\Delta G^0 < 0$), portanto, quanto menor for $DE^{\neq}$ mais rápida será a reação, havendo uma distorção no perfil da reação, em relação à reação de autotroca, conforme a representação na Figura 72.

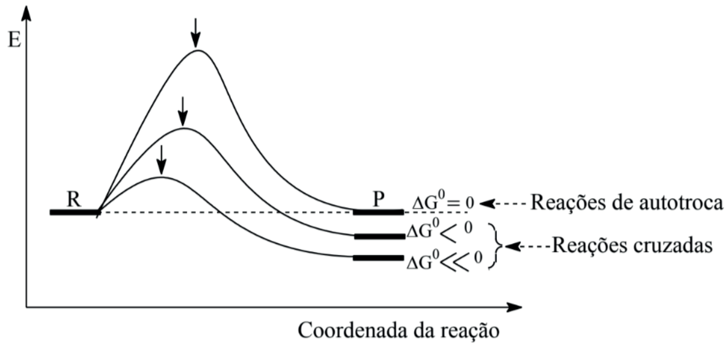
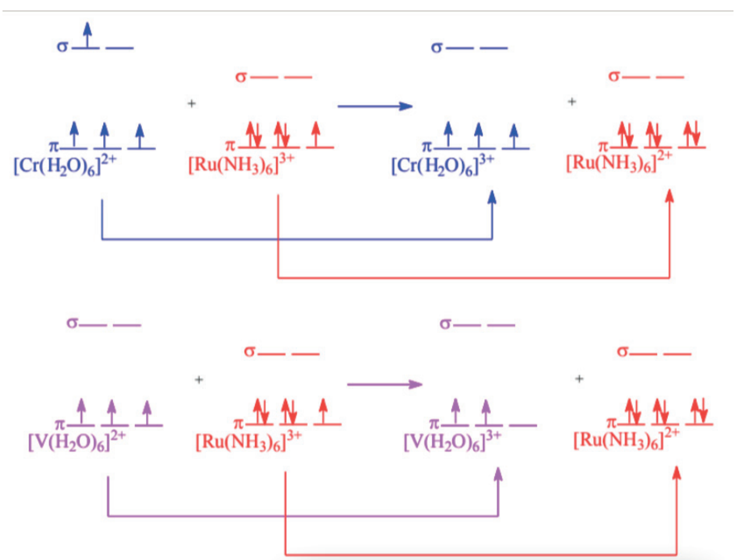


Figura 72 – Representação do perfil de uma reação de transferência de elétrons para a distinção entre *reações de autotroca* e reações cruzadas

A *espontaneidade termodinâmica* da reação altera a barreira de ativação, de modo a permitir a transferência de elétrons antes do processo de ativação química, ou seja, existe pouca reorganização ou deformação nas estruturas do redutor e do oxidante na reação de transferência de elétrons. A reação entre $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ com $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ requer maior $\Delta E^{\neq}$ que a reação entre $[V(H_2O)_2]^{2+}$ com $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, por uma questão de diferença na simetria entre os orbitais envolvidos no processo redox, conforme representados a seguir.



A reação de autotroca entre Cr^{2+}/Cr^{3+} ($k < 10^{-5}$), quando compara com a reação de autotroca V^{2+}/V^{3+} ($k \approx 10^{-2}$) demonstra que efeitos eletrônicos, juntos com os efeitos termodinâmicos, também devem ser considerados ao se analisar as velocidades das reações de transferência de elétrons.

4.2.5 -Teoria de Marcus – Hush para as Reações de Esfera Externa

As reações com transferência de elétrons de esfera externa têm o apoio na *teoria de Marcus* (MARCUS, R. A., **J. Phys. Chem**. v. 24, p. 966, 1956) e na teoria de Hush (HUSH, N. S., **Trans. Faraday. Soc**., v. *57*, p. 557, 1961).

Rudolph A. Marcus, ganhou o Prêmio Nobel de Química em 1992 pela contribuição para a teoria das reações de transferência de elétrons nos sistemas químicos.

Podemos calcular a *constante de velocidade* da reação cruzada (k_{12}) a partir das constantes experimentais das *reações de auto troca* (k_{11} e k_{22}), da *constante de equilíbrio da reação* cruzada K_{12} e do fator **f**, de acordo com a *equação de Marcus*:

$\mathbf{k_{12} = (k_{11}k_{22}K_{12}f)^{1/2}}$.

Onde,

$\log f = (\log K_{12})^2 / 4\log(k_{11}k_{22} / Z^2)$

Z = fator da frequência de colisões. A velocidade de reações entre partículas sem carga em solução é controlada por difusão ≈ 10^{11} $M^{-1}s^{-1}$.

A barreira de energia na transferência de elétrons ($\Delta G^{\neq}_{12}$), para f = 1, é dada pela seguinte equação: $\Delta G^{\neq}_{12} = [(\Delta G^{\neq}_{11} + \Delta G^{\neq}_{22}) / 2] + [\Delta G^{0}_{12} / 2]$. O primeiro termo desta equação corresponde a contribuição eletrônica ou intrínseca das reações de auto troca, enquanto que o segundo termo representa a contribuição termodinâmica para a reação cruzada.

Sendo $k = A\, e^{-DG^{1}/RT}$, que representa a equação de Arrhenius, portanto, $K = e^{-\Delta G0 / RT}$ $\Rightarrow \log K_{12} = (E^{0'}_{22} - E^{0'}_{11}) / 0{,}059$. Determinando-se K_{12}, por técnicas eletroquímicas e uma das constantes de autotroca, calcula-se a *constante de autotroca* da outra reação redox.

A partir da *equação de Marcus*, $(k_{12})^{1/2} = k_1k_2K_{12}f \Rightarrow 2 \ln k_{12} = \ln k_1 + \ln k_2 + \ln K_{12}$. Esta equação expressa uma relação linear de energia livre, pois o logaritmo da *constante de velocidade* é proporcional a variação da *energia livre de ativação* e isto implica que $2\Delta G^{\neq}_{12} = \Delta G^{\neq}_{1} + \Delta G^{\neq}_{2} + \Delta G^{0}_{12.}$ Portanto, a partir dessa relação é desejável se obter uma *relação linear de energia livre*, o que sugere o mesmo mecanismo para uma série de reações, através da correlação entre as velocidades e a variação da energia livre para reações cruzadas de transferência de elétrons, conforme representado na Figura 73.

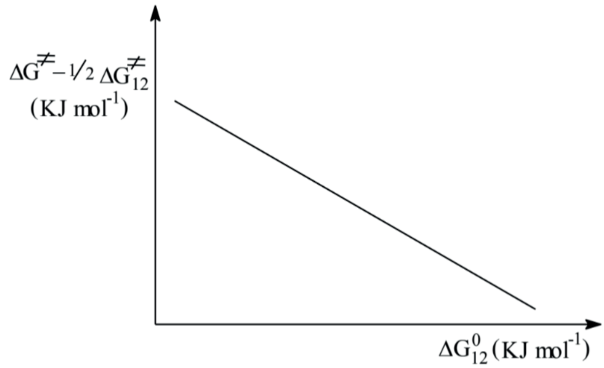


Figura 73 – Representação do gráfico $\Delta G^{\neq}$ - $1/2\Delta G_{12}$ versus ΔG^{0}_{12} que expressa uma *relação linear de energia livre* e que sugere o mesmo mecanismo para uma série de reações

Fatores como mudanças de spin baixo para spin auto, durante a transferência do elétron, que aumentam a barreira de ativação, a mudança de simetria nos complexos devido a distorção tetragonal, a distância entre os centros metálicos, a energia de reorganização e as implicações sobre $\Delta G^{\neq}$ são exemplos de dificuldades na aplicação da equação clássica de Marcus.

Considere as seguintes *reações de auto troca* e a aplicação da *equação de Marcus*:

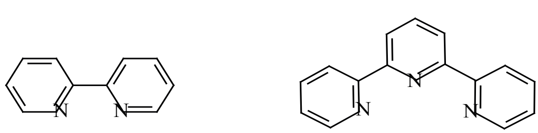
$$[Co(bipy)_3]^{2+} + [^{*}Co(bipy)_3]^{3+} \xrightarrow{k_1 = 9{,}0\,M^{-1}s^{-1}} [Co(bipy)_3]^{3+} + [^{*}Co(bipy)_3]^{2+}$$

$$[Co(terpy)_2]^{2+} + [^{*}Co(terpy)_2]^{3+} \xrightarrow{k_2 = 48\,M^{-1}s^{-1}} [Co(terpy)_2]^{3+} + [^{*}Co(terpy)_2]^{2+}$$

$K_{12} = 3{,}57$ a $O^{0}C$

Podemos prever k_{12} para a reação cruzada como sendo igual a $39\,M^{-1}s^{-1}$. O valor experimental para $k_{12} = 64\,M^{-1}s^{-1}$.

$$[Co(bipy)_3]^{3+} + [Co(terpy)_2]^{2+} \xrightarrow{k_{12} = 64\,M^{-1}s^{-1}} [Co(bipy)_3]^{2+} + [Co(terpy)_2]^{3+}$$



bipy terpy

Para *reações de esfera interna*, dependendo do *ligante ponte* e da distância entre os centros metálicos, a transferência de elétrons pode chegar a um limite, havendo mudança de mecanismo de esfera interna para esfera externa. Quando a distância entre os centros

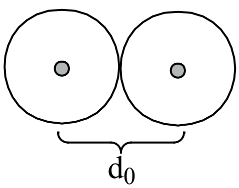
redox ^{3} 10 Å, o mecanismos mais provável seria de esfera externa e isso ocorre normalmente em proteínas envolvidas com processo redox, devendo-se modificar a *equação de Marcus*. Uma expressão semi-clássica para a *constante de velocidade* pode ser apresentada da seguinte forma:

$$k = \text{constante} \times \text{Exp}\,[-\,\beta\,(d - d_0)] \times \exp(-\,\Delta G^{\neq} / RT),$$

$$\mathbf{\Delta G^{\neq} = (\lambda + \Delta G^0)^2 / 4\lambda}$$

λ = energia de reorganização, resultante de mudanças estruturais e conformacionais nos centros redox;

β = parâmetro para o acoplamento eletrônico, que é dependente da distância entre os centros redox;



d_0 = raio de van der Waals (≈ 3 Å, como a menor distância internuclear para ocorrer a transferência de elétrons).

A Figura 74 representa as relações entre os parâmetros l, DG^{1} e DG^{0}. T (ou ^{1}) representa o *estado de transição* para a reação.

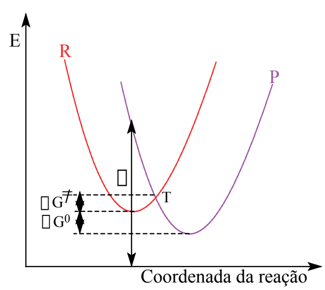


Figura 74 – Representação do perfil de uma reação de transferência de elétrons de esfera externa com destaque para os parâmetros λ, ΔG≠ e ΔG^0. T (ou ^{1}) representa o *estado de transição* para a reação

Um pequeno valor de β é ideal para a transferência de elétrons a longas distâncias entre os núcleos, enquanto que um grande valor de β provoca diminuição em k. λ está relacionado com a energia de reorganização da esfera de coordenação que afeta DG^{1}. Podemos relacionar λ, ΔG≠ e ΔG^0 através de um perfil de energia potencial em função do progresso da reação. Considerando a variação da energia potencial na forma de uma parábola, para reagentes ($y = 4\,a\,x^2$) e produtos ($y + \Delta G^0 = 4\,a\,[x - (\lambda / 4a)^{1/2}]^2$, pode-se

chegar a outra forma da *equação de Marcus* ⇒ $\Delta G^{\neq} = (\lambda + \Delta G^0)^2 / 4\lambda$. Existem 3 situações em reações de transferência de elétrons de esfera externa, conforme as seguintes representações para reações cruzadas, em que ≠ indica o *estado de transição* para as reações, conforme representadas na Figura 75.

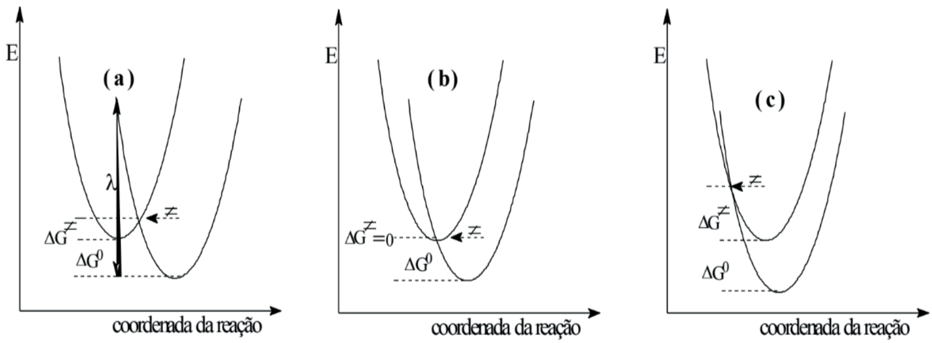


Figura 75 - Representação do perfil de reação de transferência de elétrons de esfera externa com destaque para os parâmetros λ, $\Delta G^{\neq}$ e ΔG^0. ≠, representa o *estado de transição* para a reação. (a), (b) e (c), representam o efeito sobre $\Delta G^{\neq}$ à medida que ΔG^0 se torna mais negativo

A velocidade da reação se torna mais rápida em (b), pois $\Delta G^{\neq} = 0$, ou seja, a velocidade se torna máxima, pois na situação (b) $\Delta G^{\neq}$ é menor que em (a). O perfil (c) corresponde à situação denominada *região invertida de Marcus*, onde a velocidade se torna menor. Nessa região um posterior aumento negativo em ΔG^0 resulta em um aumento positivo em $\Delta G^{\neq}$ e a reação se torna mais lenta. A região invertida de Marcus, conforme representada na Figura 76 foi verificada experimentalmente (MILLER, J. R., **J. Amer. Chem. Soc**., v. 106, p. 3047, 1984; CLOSS G. L., MILLER, J. R., **Science**, v. 240, p. 440, 1988), o que demonstra a validade dessa correção na equação clássica de Marcus.

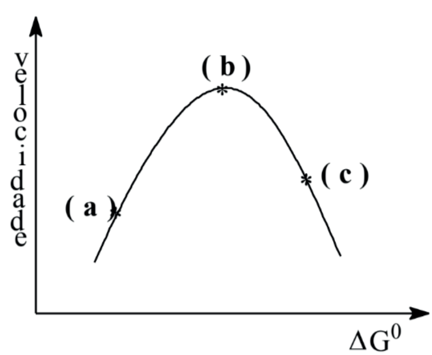
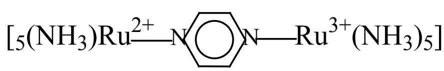


Figura 76 – Representação do gráfico de velocidade versus DG^0. O perfil (c) corresponde à situação denominada região invertida de Marcus, onde a velocidade se torna menor

4.2.6 - Reações de Transferência de Elétrons em Complexos de Valência Mista

Um exemplo clássico de um complexo de valência mista é o ânion complexo Azul da Prússia $[Fe^{2+}Fe^{3+}(CN)_6]^-$, descrito em 1724 por Woodward, (**J. *Philos. Trans. Roy. Soc***. London, v. 33, p.15), mas apenas em 1962 é que M. B. Robin (**Inorg. Chem**., v. 1, p. 337) interpretou detalhadamente o seu espectro eletrônico. Complexos binucleares e polinuleares de valência mista são caracterizados por apresentarem centros redox em diferentes estados de oxidação. A cor azul intensa do Azul da Prússia ($\lambda_{max} \approx 700$ nm; $E \approx 10^4\ M^{-1}cm^{-1}$), por exemplo, é resultante da transição por transferência de carga, $Fe^{2+} \rightarrow CN^- \rightarrow Fe^{3+}$, sendo classificada como uma banda de intervalência.

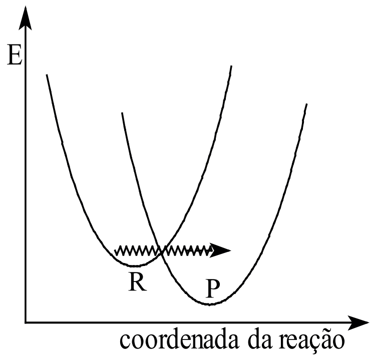
Em 1969 Carol Creutz e Henry Taube (***J. Am. Chem. Soc***., v. *91*, p. 3988), apresentaram o primeiro *complexo binuclear de valência mista*, $[(NH_3)_5Ru(pz)Ru(NH_3)_5]^{5+}$ (pz é o *ligante ponte* pirazina), que foi planejado, sintetizado e caracterizado por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. O *complexo Creutz-Taube* se encontra representado a seguir.



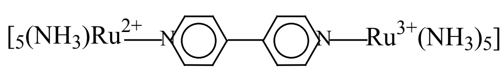
O *complexo de Creutz-Taube* é um exemplo clássico de sistema simétrico, ligado por uma ponte química em que ambos os cromóforos são inertes às reações de substituição. A assimetria nas valências, entre os centros metálicos, favorece a transferência de elétrons, via intervalência, através do mecanismo de esfera interna. Considerando a deslocalização eletrônica entre os centros metálicos, M. B Robin e P. Day (**Adv. Inorg. Chem. Radiochem**., v. 10, p. 247, 1967), apresentaram um artigo de revisão sobre os sistemas de valência mista e classificaram esses sistemas, considerando as cores desses compostos, em 3 categorias:

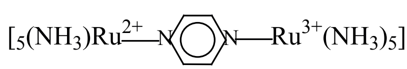
- Classe I ⇒ Não há interação ou acoplamento apreciável entre os centros metálicos no composto de valência mista, ou seja, as valências são independentes e estão localizadas em cada íon metálico. O sistema de valência mista exibe as propriedades individuais de cada um de seus componentes redox isolados, pois o *ligante ponte* isola os centros metálicos. O mecanismo de transferência de elétrons se dá essencialmente por *tunelamento eletrônico*.

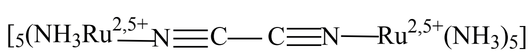
De acordo com a Mecânica Quântica, não existe mudança nas coordenadas nucleares, no estado de transição, de reagentes nem de produtos da reação, existindo apenas uma barreira para o acoplamento eletrônico entre os centros redox. Como esse fator envolve o movimento através da barreira de potencial, utiliza-se o termo *tunelamento do elétron*, que é um conceito Quântico. É necessário um fator térmico para se atingir o *estado de transição* e assim o tunelamento eletrônico, conforme representado a seguir, é um processo ativado e relacionado com $\Delta G^{\neq}$.



- Classe II ⇒ O acoplamento entre os centros metálicos é fraco, não permitindo a de localização parcial de cargas, mas é suficiente para modificar as características originais dos centros redox. O sistema de valência mista passa a apresentar novas propriedades, não associadas às espécies de partida. A *teoria de Marcus-Hush* se aplica a sistemas desta classe.
- Classe III ⇒ O acoplamento entre os centros metálicos é forte, sendo as valências de localizadas. O sistema de valência média exibe novas propriedades, que são totalmente diferentes daquelas de suas unidades monoméricas. Exemplos de complexos de valência mista são apresentados a seguir:

Classe I 

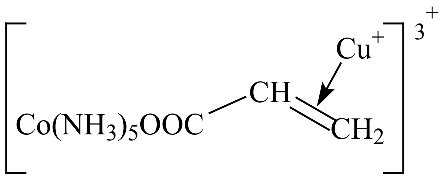
Classe II 

Classe III 

A *teoria de Hush* para complexos de valência mista (HUSH, N. S.; ***Trans. Faraday. Soc***., v. *57*, p. 557, 1961; HUSH, N. S., ***Prog. Inorg. Chem***. v. *8,* p. 391, 1967) contribuiu para o entendimento destes sistemas. O crescente interesse em utilizar os sistemas de valência mista para a investigação de reações de transferência de elétrons tem relação direta com a possibilidade de variar a natureza química do *ligante ponte* e também em introduzir modificações na esfera de coordenação do complexo. Modificando-se, sistematicamente, um complexo polinuclear de modo a aumentar ou diminuir, por exemplo, a distância inter-metal, favorecendo ou dificultando o acoplamento entre os centros metálicos, tem sido uma estratégia interessante, pois a priori se conhece a estrutura molecular da espécie na etapa da transferência de elétrons, essas espécies são estáveis, o que facilita a investigação.

4.2.7 - Reações de Transferência de Elétrons Induzidas por Fótons

Uma série de complexos de Co^{3+}- L - Cu^{+}, onde L é um ligante orgânico, apresenta transferência de elétrons induzidas por fótons (FARR, J. K., HULETT, L. G., LANE, R. M. and HUST, J. K., **J. Am. Chem. Soc**., v. 97, p. 2654, 1975). O seguinte complexo binuclear apresenta uma banda em 318 nm, sendo atribuída ao processo de transferência de carga $Cu^{+}(d) \rightarrow \pi^{*}$ (L). Quando o complexo é irradiado nesta banda, sofre decomposição nos produtos Co^{2+} e Cu^{2+}, mas quando se tenta a correspondente reação termal a velocidade da reação é extremamente lenta.



O *complexo binuclear*, $[(NC)_5Co^{3+}\mathbf{NC}Fe^{2+}(CN)_5]^{6-}$, apresenta duas bandas de absorção com λ_{max} em 326 nm e 385 nm, atribuídas respectivamente à transferência de carga $Co^{3+} \rightarrow CN^-$ e a intervalência. Quando se irradia o complexo em uma dessas bandas não ocorre reação, provavelmente porque o produto retorna ao estado fundamental do complexo de partida, conforme o seguinte equilíbrio:

$$[(NC)_5Co^{3+}NCFe^{2+}(CN)_5]^{6-} \underset{}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} [Co^{2+}(CN)_5]^{3-} + [Fe^{3+}(CN)_6]^{3-}$$

Por outro lado, o complexo binuclear $[(NH_3)_5Co^{3+}NCRu^{2+}(CN)_5]^-$, quando irradiado em 375 nm, ocorre a reação conforme representada a seguir, o que demonstra se tratar de uma *reação de transferência de elétrons induzida por fótons*.

$$[(NH_3)_5Co^{3+}NCRu^{2+}(CN)_5]^- \xrightarrow{h\nu} [Ru^{3+}(CN)_6]^{3-} + Co^{2+} + 5NH_3$$

Outro exemplo interessante de reação de transferência de elétrons induzida por fótons ocorre no estado sólido e foi descrita em 1973 (CLARK, M. G., DISALVO, F., J., GLASS, A. M., and PETERSON, G. E., **J. Chem., Phys**., v. 59, p. 6209). Estes pesquisadores observaram no óxido misto $LiNbO_3$, dopado com traços de ferro, que a seguinte reação redox atinge o equilíbrio, pois o espectro de absorção apresenta bandas que são atribuídas a *transições d-d*, internas de Nb^{4+} e de Fe^{2+}, bem como *bandas de transferência de carga* oxigênio → metal, para Nb^{5+} e Fe^{3+}. Outra banda larga, em 21,5 x 10^3 cm^- (≈ 465 nm) foi atribuída a intervalência, $Fe^{2+} \rightarrow Nb^{5+}$.

$$Fe^{2+} + Nb^{5+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Nb^{4+}$$

Quando o composto foi irradiado nesse comprimento de onda o cristal tornou-se branco, mas quando a fonte de radiação é desligada o cristal volta gradualmente à sua cor original. Os autores propuseram que o elétron seria transferido para uma *banda de*

condução, delocalizada no íon Nb^{4+}, migrando para o íon Fe^{3+}. Portanto, a fotoquímica inorgânica também tem contribuído para o estudo das reações de transferência de elétrons, mas esse é um tópico que merece ser aprofundado em outro momento e não faz parte dos objetivos deste volume.

4.2.8 – Mecanismo de Esfera Interna ou de Esfera Externa?

Para se estabelecer um mecanismo de esfera interna é necessário isolar e caracterizar o *complexo precursor* e/ou o *complexo sucessor*. Quando os centros envolvidos com o processo redox são inertes para reações de substituição seria possível isolar, por exemplo, o *complexo precursor* para se ter certeza que o mecanismo não envolve dissociação, seguida de um mecanismo de esfera externa. Apresentamos a seguir algumas observações úteis para se diferenciar os dois mecanismos.

- As *reações de esfera externa* são mais gerais, enquanto que as *reações de esfera interna* requerem um *ligante ponte*;
- A *equação de Marcus* é aplicada para as *reações de esfera externa*;
- Quando a relação entre as velocidades de reações que utilizam os ligantes N_3^- e NCS^- ≈ 1, a reação é classificada como esfera externa e quando essa relação >>> 1, a reação é classificada como esfera interna.

Apresentamos na seguinte tabela as velocidades relativas para a redução de complexos de Co^{3+} que apresentam ligantes N_3^- e NCS^-, a 25ºC. Note que o fato de existir um ligante ponte, por exemplo, N_3^- ou NCS^-, não garante a classificação do mecanismo como sendo de esfera interna.

Oxidante	**Redutor**	**N_3^- / NCS^-**	**Tipo de reação**
$[Co(NH_3)_5X]^{2+}$	Cr^{2+}	10^4	Esfera interna
$[Co(NH_3)_5X]^2$+	V^{2+}	27	Não determinado
$[Co(NH_3)_5X]^{2+}$	Fe^{2+}	$>3 \times 10^3$	Esfera interna
$[Co(NH_3)_5X]^{2+}$	$[Cr(bipy)_3]^{2+}$	4	Esfera externa
$[Co(H_2O)_5X]^{2+}$	Cr^{2+}	4×10^4	Esfera interna

4.2.9 - Aplicação das reações de transferência de elétrons em síntese

A preparação de complexos inertes por reações de substituição de ligantes é muito lenta. Uma rota sintética alternativa na preparação de complexos inertes pode ser obtida pela formação de um complexo precursor em um estado de oxidação diferente daquele pretendido e depois se utilizando de rea PARTE 2 – CINÉTICA QUÍMICA, PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ATIVAÇÃO E MECANISMOS DE REAÇÕES INORGÂNICAS ções redox podemos ajustar o estado de oxidação desejado para o complexo. Por exemplo, a

preparação de um complexo como $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$, a partir de um sal do íon Cr(III) seria muito lenta. Uma rota mais favorável seria reagir dicromato de potássio com um agente redutor na presença de $C_2O_4^{2-}$, conforme a seguinte equação:

$$K_2Cr_2O_7 + 8H_2C_2O_4 + 2K_2C_2O_4 \longrightarrow 2K_3[Cr(C_2O_4)_3] + 6CO_2 + 7H_2O$$

BIBLIOGRAFIA

1. WILKINS, R. G. **Kinetics and mechanism of reactions of transitions metal complexes**, 2nd Edition, Weinheim: VCH, 1991.
2. CANNON, R. D**., Electron transfer reactions** - London: Butterworths, 1980

QUÍMICA BIOINORGÂNICA

Bioinorgânica é uma área da Química que atrai pesquisadores em Química de Coordenação em todo mundo, por sua inter e multidisciplinaridade, já que abrange diferentes áreas em uma Química total (Inorgânica, Orgânica, Analítica e Físico-química), Física, Bioquímica, Toxicologia, Fisiologia, Farmacologia, Microbiologia e Medicina. De certo modo, a Química utiliza a Matemática e a Física e nutre a Farmácia, a Bioquímica, através das Análises Clínicas, etc., e finalmente, para nossos cuidados com uma vida saudável, via a Nutrição e principalmente a Medicina.

Na Química, a Bioinorgânica está associada às sínteses, caracterizações, reatividades, e também quando possível, a mecanismos de reações de íons metálicos da série de transição na forma de complexos modelos e/ou de análogos sintéticos que devem imitar as metaloenzimas de interesses biológicos. Portanto, a sua importância para a ciência está na busca do entendimento de diversos princípios fundamentais da Química no estudo de complicadas moléculas biológicas.

Embora a maioria das funções biológicas seja desempenhada por compostos orgânicos, a natureza, ao longo de milhares de anos de evolução aprendeu a utilizar as propriedades especiais dos metais, principalmente aqueles da série de transição, por exemplo, Ferro, Cobalto, Níquel, entre outros constituintes naturais do sítio ativo de diversas enzimas, para exercer funções específicas à vida. Dentre os sistemas biológicos de maior interesse tanto farmacológico como industrial, estão às enzimas e as metaloenzimas que são biomoléculas das mais extraordinárias que prestam serviços especiais aos sistemas vivos e apresentam como característica principal uma enorme eficiência catalítica, e ainda mais, pois algumas delas são alvos para o desenvolvimento de fármacos em uma série de doenças como osteoporose, depressão, doenças neurodegenerativas, como câncer, entre outras. Entende-se, portanto que exista um grande interesse científico no estudo e conhecimentos profundos da função e atividades de enzimas em sistemas biológicos.

5 | METALOENZIMAS

Enzimas são proteínas que convertem rapidamente muitas moléculas de substrato em produtos com boa especificidade. Sabe-se que quase todas as reações dentro dos sistemas vivos são catalisadas por enzimas e que as mesmas atuam, na sua grande maioria, em soluções aquosas diluídas em condições brandas de temperatura e de pH.

Dentro do sistema imune, por exemplo, os neutrófilos secretam grânulos contendo várias enzimas que podem sintetizar compostos antibacterianos e também estão associadas à solução de inflamações. Entende-se que a maior parte do seu poder catalítico encontra-se na sua capacidade de aproximar os substratos em orientações específicas que promovam a formação dos estados de transição em cada reação catalítica. Assim, as

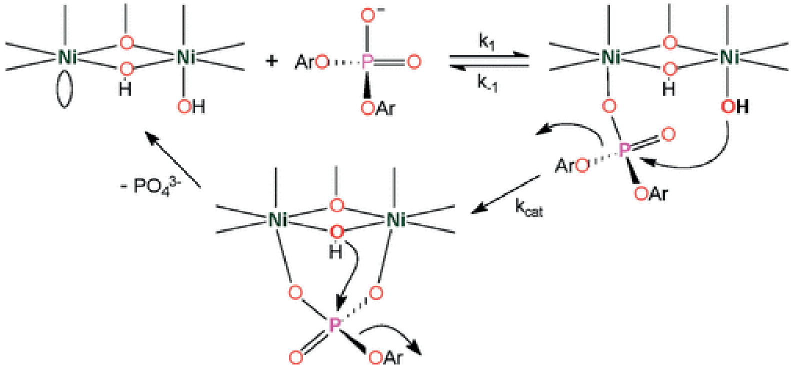
enzimas abaixam a energia de ativação, mudando o mecanismo de ação e acelerando as reações.

As enzimas podem requerer um componente prostético (não proteico) para desempenhar sua função catalítica, que é chamado de cofator, podendo este ser um íon metálico, uma molécula orgânica ou ambos, isto é, um composto de coordenação. Uma apoenzima é cataliticamente inativa sem a associação desse cofator que, nesse caso, pode ser chamado de coenzima, quando se refere à uma molécula orgânica. Quando o cofator é um íon metálico, podem ocorrer diferentes situações onde o metal pode ser retido pela proteína se encontrando permanentemente associado, ou, a ligação com o metal é fraca, com um alto grau de dissociação, ligando-se apenas no momento da função catalítica.

O papel que os metais desempenham nos processos catalíticos pode ser diverso: Essas espécies podem ligar-se aos substratos de modo a orientá-los de maneira adequada para a ocorrência da reação; Os íons metálicos possuem a capacidade de mediar reações de oxidorredução, visto que, a maioria podem alterar reversivelmente seus estados de oxidação; A estabilização eletrostática de cargas negativas e a catálise nucleofílica pela ionização da água também podem ser desempenhados por íons metálicos. As diferentes maneiras que os metais participam dos processos catalíticos estão relacionados a efeitos estruturais e eletrônicos exercidos pela associação do metal.

Metalohidrolases binucleares, por exemplo, constitui um grande e estruturalmente diverso grupo de enzimas que possuem sítios ativos binucleares para catalisar a hidrólise de amidas, ésteres de fosfato e de ácidos carboxílicos. Entre estas se destacam as PAPs (Fosfatases Ácidas Púrpuras) que apresentam sítio ativos contendo Fe(III)-Fe(II), resistentes ao tartarato, de valência mista capazes de catalisar a hidrólise de ésteres de fosfato e anidridos em pH ácido, na faixa de 4,9 – 6,0. Outro importante exemplo de metaloenzima é a Urease, pois utiliza ureia como substrato, que utiliza um sítio binuclear de Níquel (II).

Sintetizamos e caracterizamos análogos do sítio ativo de PAPs, bem, como das Ureases binucleares que funcionam como hidrolases químicas. O seguinte esquema representa um possível mecanismo, que foi proposto por nós com bases em estudos de reatividade química.



Esses análogos sintéticos de hidrolases apresentaram uma cinética de saturação do tipo Michaelis-Menten, o que nos permitiu propor que a coordenação do substrato deva ocorrer por deslocamento de uma molécula de água no complexo inicial. O complexo inicial perde uma molécula de água coordenada a um dos sítios de Ni(II) que permite a coordenação do substrato em posição cis ao íon hidróxido para que ocorra o ataque nucleofílico desse íon sobre o átomo de fósforo. A possibilidade de uma catálise básica geral foi descartada após o estudo do efeito isotópico de deutério que evidenciou a participação dos complexos modelos no ataque intramolecular para posterior hidrólise do diéster de fosfato. Alessandra Greatti – Doutorado em Química, 2004 - Universidade Federal de Santa Catarina: Título: Síntese, Caracterização e Reatividade de Novos Complexos Binucleares de Níquel (II) Modelos para Hidrolases.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Aires de Brito.

5.1 METODOLOGIA DO TRABALHO EM QUÍMICA BIOINORGÂNICA

Tudo se passa no sítio ativo de enzima que catalisa, baixando a energia de ativação de uma reação química de interesse biológico. A investigação, in vitro, sobre as possibilidades estruturais do sitio ativo de uma metaloenzima, se apresenta como um imenso trabalho “quase no escuro”, que pode ser resumido nas seguintes etapas:

1. Isolamento e purificação da metaloenzima;
2. Caracterização de usas propriedades físico-químicas;
3. Confirmação das propriedades por diferentes técnicas;
4. Comparação das propriedades da metaloenzima com análogos sintéticos e possíveis modelos do seu sitio ativo, bem caracterizado;
5. Neste ponto, podemos estabelecer uma proposta para o seu sítio ativo e de atuação fisiológica dessa enzima, bem como de possíveis mecanismos frente ao substrato específico.
6. Caso alguma dessas etapas seja descartada, voltaremos ao começo dessa metodologia até se aproximar cada vez mais às propriedades dos análogos

sintéticos que imitam a enzima natural.

7. As etapas acima citadas não necessariamente ocorrem na sequência enumerada, portanto o cientista trabalha meio que “no escuro”!

Geralmente pesquisadores especialistas de diferentes áreas do conhecimento científico buscam as respostas e interagem através de artigos científicos e de teses de doutorados, de modo a tentar obter o máximo possível de informações sobre uma determinada metaloenzima e a pesquisa nunca termina. Em seguida, eu apresento uma tentativa de simular o sítio ativo das PAPs.

APÊNDICE 3 - TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA DE MARCOS AIRES DE BRITO

http://tede.ufsc.br/teses/PQMC0024-T.pdf

5.2 Exemplo de aplicação das pesquisas científicas em Química Bioinorgânica a Analises clínicas → Medicina.

Fosfatases Ácidas são metaloenzimas envolvidas na hidrólise de ésteres de fosfato e o controle fisiológico dos níveis de fosfato em pH 4,9 - 6,0. Elas são divididas em duas categorias: enzimas sensíveis ao tartarato e enzimas resistentes ao tartarato. Na última categoria se encontram as Fosfatases Ácidas Púrpuras (PAPs) que são hidrolases específicas para monoésteres de fosfato.

FOSFATASE ÁCIDA TOTAL

- Material: soro
- Volume: 1,0 mL
- Método: Colorimétrico
- Volume Laboratorial: 1.0 mL
- Rotina: Diária
- Resultado em: 12h
- Temperatura: Sob refrigeração.
- Coleta: Jejum não obrigatório. Hemólise pode atuar como interferente.
- Interpretação: Uso: diagnóstico, acompanhamento e monitoração terapêutica de câncer de próstata. A fosfatase ácida é um grupo de enzimas localizadas principalmente na próstata e suas secreções. Pequenas quantidades podem ser encontradas na medula óssea, baço, fígado, rins, hemácias e plaquetas. Possui duas isoenzimas: a prostática e a eritrocitária. Valores aumentados: câncer de próstata, hiperplasia prostática benigna, pós-cirúrgico de próstata ou trauma prostático, manipulação prostática, infartamento prostático, fraturas ósseas, metástases ósseas, doença de Gaucher, leucemia das células cabeludas (hair cells), hepatites virais, hiperparatireoidismo, púrpura trombocitopênica idiopática, icterícias obstrutivas, cirrose de Laënnec, leucemias mielocíticas, mieloma múltiplo, osteogênese imperfeita, doença de Paget, trombocitose, tromboflebite e uso de esteroides anabolizantes. Valores diminuídos: sem significado clínico.

  Referência bioquímica para Fosfatase ácida total normal: $< 6,5$ U/L.

5.3 - Modelando a coordenação de fosfato com o sítio ativos das Fosfatases Ácidas Púrpuras

QUIMICA NOVA, v. 20, p. 154-157, 1997.

Marcos Aires de Brito, Ademir Neves e Luiz R. Zilli

Departamento de Química – UFSC. Florianópolis/SC.

Fosfatases ácidas púrpuras (PAPs) são metaloenzimas do tipo não-heme envolvidas na hidrólise de monoésteres de fosfato em pH ≅ 4,9-6,0 ($RCH_2O - PO_3^{2-} + H_2O \rightarrow RCH_2OH + HPO_4^{2-}$) e no controle fisiológico dos níveis de fosfato[1]. Uteroferrina e "Bovine Spleen", extraídas do útero de suínos e do pâncreas de bovinos, respectivamente, são as PAPs mais estudadas. Essas enzimas apresentam massas molares maiores que 35 KDa e um sítio binuclear contendo ferro em dois estados de oxidação: a forma oxidada, Fe(III)-Fe(III) de cor púrpura, , λmax = 550-570nm; e = 4000M^{-1} cm^{-1}/Fe_2, inativa para a hidrólise e a forma reduzida, Fe(II)-Fe(III) de cor rosa, λmax= 550-570nm; ε = 4000$M^{-1}cm^{-1}$/Fe2, λmax = 505-515; e = 4000M^{-1} cm^{-1} /Fe2, enzimaticamente ativa. A adição de fosfato a uma solução da forma rosa dessas enzimas produz um complexo que facilita a oxidação pelo ar, resultando na cor púrpura, típica da forma oxidada das PAPs. O mesmo espectro é obtido via coordenação direta de fosfato com a forma oxidada das fosfatases ácidas púrpuras[1c].

As cores das PAPs estão associadas a processos de transferência de carga tirosinato- Fe^{III} e o fato do coeficiente de absortividade molar ser idêntico para ambas as espécies sugere um sítio ativo não simétrico. Embora já se tenha conseguido algum progresso na caracterização da Uteroferrina e "Bovine Spleen" (espectroscopia eletrônica[1b, c], dicroísmo circular[2], ^{1}HRNM[3], espectroscopia Mössbauer[4a] e EPR[4], Raman Ressonante[5], EXAFS[6], susceptibilidade magnética[1c,7] e eletroquímica[8]), ainda não se conseguiu monocristais adequados dessas enzimas para a resolução da estrutura via difração de raios X. Entretanto, das análises realizadas pode-se inferir que existem restos de tirosinatos e histidinas, bem como carboxilatos[3b] e grupos hidróxidos[8] ligados ao sítio binuclear de ferro nas PAPs. Vários pesquisadores têm contribuído através de análogos sintéticos dessas metalobiomoléculas e pode-se encontrar, na literatura, complexos contendo ligantes binucleantes com braços que apresentam piridinas[10], 1-metilimidazóis[11], piridinas-fenolatos[12a-d] e 1-metilimidazóis-fenolato[12e]. Entretanto, a maioria desses complexos não exibe as propriedades espectroscópicas, nem as de redox das fosfatases ácidas púrpuras. Portanto, o ambiente de coordenação do sítio ativo das PAPs e PAPs coordenadas a fosfato ainda não está definido e, assim, a síntese e caracterização de novos complexos modelo, com ligantes N-O-doadores, continua sendo uma área de grande relevância Bioinorgânica.

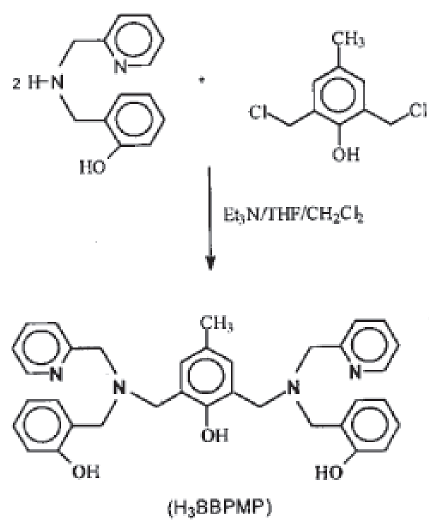
Publicamos (a síntese e a caracterização de um novo ligante binucleante não simétrico, 2-(2-metilpiridil) amino metil)-6-((2-hidróxibenzil)(2-metilpiridil)amino) metil-4-metilfenol-(H_2BPBPMP)- e o primeiro exemplo de um complexo binuclear de valência mista, Fe(II)-Fe(III), contendo pontes acetato que apresenta potencial redox, $E^{o'}$ = 0.38 V versus NHE (-0,02V vs Fc^+/Fc^0)[13] similar ao acoplamento Fe_2^{III}/ Fe^{II} -Fe^{III}, na uteroferrina[8], $E^{o'}$ = 0.37 V versus ENH(-0,03 V vs. O ferroceno, Fc^+/Fc^0). Entretanto, esse complexo, em CH_3CN, λmax = 556nm; e = 4560 $M^{-1}cm^{-1}$/Fe_2, não simula o cromóforo da enzima natural. Mais recentemente, sintetizamos e caracterizamos vários outros novos complexos binucleares de ferro com o ligante binucleante simétrico, 2,6-bis(2-hidróxibenzil)(2-metilpiridil)

aminometil-4-metilfenol-(H_3BBPMP)-onde as piridinas e os fenóis simulam histidinas e tirosinas, respectivamente, que contribuem para o entendimento do sítio ativo das PAPs. Por exemplo, os complexos $Fe_2^{III}(BBPMP)(OH)(CH_3COO)^+$, em CH_3CN, , λmax = 568nm; e = 4760M^{-1} cm^{-1} /Fe_2 e Fe^{II} - $Fe^{III}(BBPMP)(OH)(CH_3COO)$, em CH_3CN, , λmax = 516nm; e = 4560 $M^{-1}cm^{-1}$/ Fe_2, são bons modelos para o cromóforo da Uteroferrina e "Bovine Spleen" nas formas oxidada e reduzida, respectivamente, mas diferem (Eº'= -0,57V vs. Fc^+/Fc^o)[14,15] do potencial redox da uteroferrina[8]. Devemos mencionar, também, que demonstramos, via análogos sintéticos[13, 15], existir uma relação 2:3 entre o número de tirosinatos e histidinas coordenadas no sítio binuclear da Uteroferrina. Neste artigo, pretendemos modelar o ambiente de coordenação da forma oxidada das PAPs em interação com fosfato, utilizando um novo complexo do ligante H_3BBPMP.

Parte Experimental

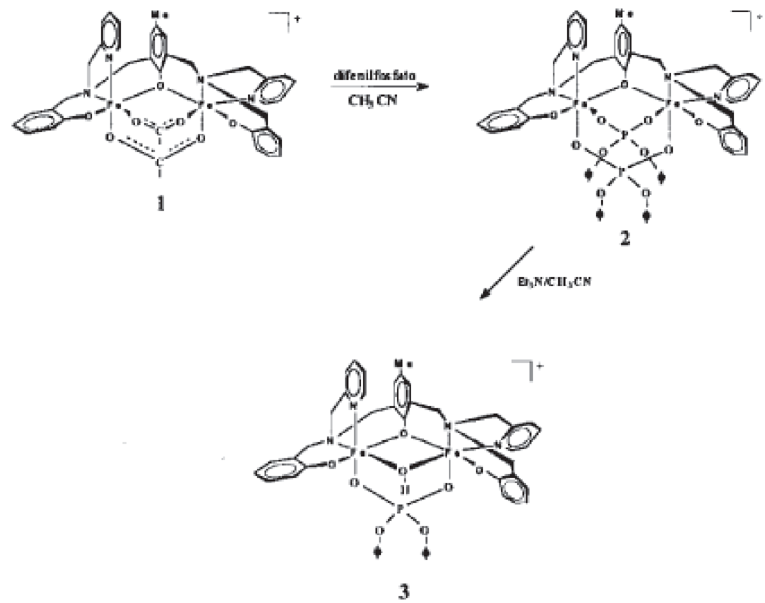
1. Sínteses e Caracterização

O ligante H_3BBPMP foi sintetizado de acordo com a rota apresentada no esquema 1. Sua caracterização bem como os detalhes da síntese já se encontram publicados [12a,14,15]. Um novo complexo, $Fe_2^{III}(BBPMP)(OH)(O_2P(OPh)_2)ClO_4.CH_3OH$, **3**, foi sintetizado a partir do precursor, $Fe_2^{III}(BBPMP)(O_2P(OPh)_2)_2ClO_4.H_2O$, **2**, via hidrólise básica, utilizando-se um equivalente de trietilamina em acetonitrila. O complexo **2** foi obtido através de uma rota sintética, diferente da síntese realizada por Krebs e colaboradores[12c], que envolve a substituição dos grupos acetato no complexo $Fe_2^{III}(BBPMP)(CH_3COO)_2ClO_4.H_2O$[12a,14,15], **1**, em acetonitrila, por difenilfosfato.



Esquema 1. Síntese do ligante H_3BBPMP.

O esquema 2 resume a rota de síntese para os complexos **2** e **3.**



Esquema 2. Síntese dos complexos 2 e 3.

Instrumentação

As análises de CHN foram realizadas com um equipamento Perkin-Elmer 2400 e os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro L19 da Perkin-Elmer. Utilizamos, também, o L19 para monitorar as sínteses dos complexos **2** e **3**. Para a obtenção dos desdobramentos espectrais, na interconversão entre os complexos em solução, utilizamos 90 segundos entre cada espectro. Na análise eletroquímica dos complexos em CH_3CN contendo 0,1M de hexafluorfosfato de tetrabutilamônio, $TBAPF_6$, como eletrólito suporte, utilizamos um potenciostato/galvanostato da Princeton Applied Research (PAR), modelo 273 equipado com um computador IBM/AT-386 acoplado a uma registradora HP-7445, para o registro dos voltamogramas cíclicos. Os voltamogramas cíclicos, sob argônio e a temperatura ambiente, foram obtidos em uma célula padrão com três eletrodos: um eletrodo de trabalho (platina), um eletrodo auxiliar (fio de platina) e um eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado), construído em nossos laboratórios. Para monitorar o potencial do eletrodo de referência, utilizamos o par redox Ferrocínio/Ferroceno (Fc^+/Fc^o), como referência interna, que se encontrava em + 0.27 V. Os potenciais de meia onda foram calculados a partir da média dos potenciais de pico anódino e catódico e utilizado como critério de reversibilidade para os processos de transferência de elétrons.

Resultados e Discussão

Sínteses

Demonstramos, em publicações recentes[14, 15], que é possível ajustar-se o cromóforo de um complexo precursor, obtendo-se um novo complexo, mediante substituições

adequadas para simular as propriedades espectroscópicas em espécies de interesse biológico Utilizando o complexo $Fe_2^{III}(BBPMP)(CH_3COO)_2ClO_4.H_2O$, **1**, que é azul em acetonitrila, , λmax = 601nm; e = 7700 $M^{-1}cm^{-1}/Fe_2$, e cuja estrutura já foi resolvida[12a,14,15], substituímos os grupos acetatos por difenilfosfato, obtendo-se o complexo de Krebs[12c], $Fe_2^{III}(BBPMP)(O_2P(OPh)_2)_2ClO_4.H_2O$, **2** , que também é azul em acetonitrila, , λmax = 632 nm.; e = 5920 $M^{-1}cm^{-1}/Fe_2$. A partir de ensaios, via espectroscopia eletrônica, encontramos as condições experimentais para a síntese do complexo $Fe_2^{III}(BBPMP)(OH)(O_2P(OPh)_2)ClO_4.CH_3OH$, **3**, utilizando o precursor **2** em acetonitrila/trietilamina. Esse complexo é púrpuro em CH_3CN, λmax = 560nm; e = 4480$M^{-1}cm^{-1}/Fe_2$, e desse modo conseguimos ajustar o cromóforo do análogo sintético, obtendo-se um modelo para a forma oxidada das PAPs coordenadas a fosfato.

Espectroscopia eletrônica

Conforme descrito anteriormente, o complexo **3** foi obtido a partir do complexo **2** em acetonitrila/trietilamina. A reação foi acompanhada por espectroscopia eletrônica, e como ilustrado na figura 1, a presença de pontos isosbésticos sugere equilíbrios sucessivos[17] com três espécies em solução[17,18]: o complexo **2**, , λmax = 334 nm.; e = 5540 $M^{-1}cm^{-1}/Fe_2$; , λmax = 354nm; e = 5500 $M^{-1}cm^{-1}/Fe_2$ e , λmax = 632nm; e = 5920$M^{-1}cm^{-1}/Fe_2$, o complexo **3**, , λmax = 334nm; e =7620$M^{-1}cm^{-1}/Fe_2$ e, λmax = 560 nm.; e = 4480 $M^{-1}cm^{-1}/Fe_2$, e uma terceira espécie, provavelmente, $Fe_2^{III}(BBPMP)(OH)_2^+$ que absorve em 525nm devido ao excesso de base que foi utilizada nesse experimento. Essas transições eletrônicas estão associadas a processos de transferências de carga, Fenolato → Fe^{3+}. O deslocamento hipsocrômico do complexo **3**, em relação ao complexo **2**, provavelmente reflete um distanciamento das ligações fenolato- Fe^{3+}, no complexo **3,** devido a substituição de um difenilfosfato por hidróxido no complexo **2**. A adição de difenilfosfato à solução do complexo **3**, em CH_3CN, reproduz o espectro do complexo **2**, o que demonstra a reversibilidade do processo.

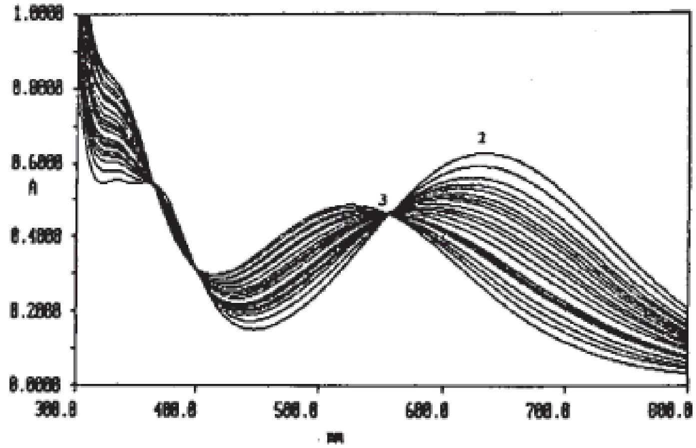


Figura 1. *Desdobramento espectral durante a conversão do complexo $[Fe_2^{III}(BBPMP)\text{-}(O_2P(OPh)_2)_2]ClO_4.H_2O$, **2**, no complexo $[Fe_2^{III}(BBPMP)(OH)(O_2P(OPh)_2)]$ $ClO_4.CH_3OH$, 3, em CH_3CN/Et_3N, com 90 segundos entre cada espectro.*

Eletroquímica

As propriedades redox do complexo **3**, em acetonitrila/$TBAPF_6$, foram investigadas por voltametria cíclica. O voltamograma do complexo se encontra na figura 2 e exibe uma onda reversível em -0.29V versus SCE (-0.56V versus Fc^+/Fc^o) e outra irreversível em potencial mais catódico. Essas ondas estão associadas aos acoplamentos Fe_2^{III}/Fe^{II} - Fe^{III} e Fe^{II} - Fe^{III}/Fe_2^{II}, respectivamente. Comparando o potencial redox do complexo **3** com -0.20V versus SCE (-0.47 V versus Fc^+/Fc^o) para o complexo **2**, nas mesmas condições experimentais, nota-se um deslocamento catódico de 90 mV, de acordo com o previsto, considerando que o grupo hidróxido é mais básico que o difenilfosfato. É interessante destacar a correlação encontrada entre as energias das bandas de transferência de carga na região do visível e os respectivos potenciais redox dos complexos **2**, 15857 cm^{-1}; $E^{o'}$= -0.47 V versus Fc^+/Fc^o, e **3**, 17857 cm^{-1}; $E^{o'}$= -0,56V versus Fc^+/Fc^o. O complexo **3**, absorvendo em maior energia, apresenta um potencial redox mais negativo em relação ao precursor **2**, como era de se esperar. Entretanto, ambos os complexos não simulam as propriedades eletroquímicas da uteroferrina[8], devido a relação fenolatos: piridinas no ligante simétrico[13,15]. A partir das propriedades do novo complexo, **3,** e comparando-se com o complexo **2** que teve sua estrutura resolvida por Krebs e colaboradores[12c], propomos uma representação da estrutura para o complexo $Fe_2(BBPMP)(OH)$ $(O_2P(OPh)_2)^+$, conforme apresentada no esquema 2.

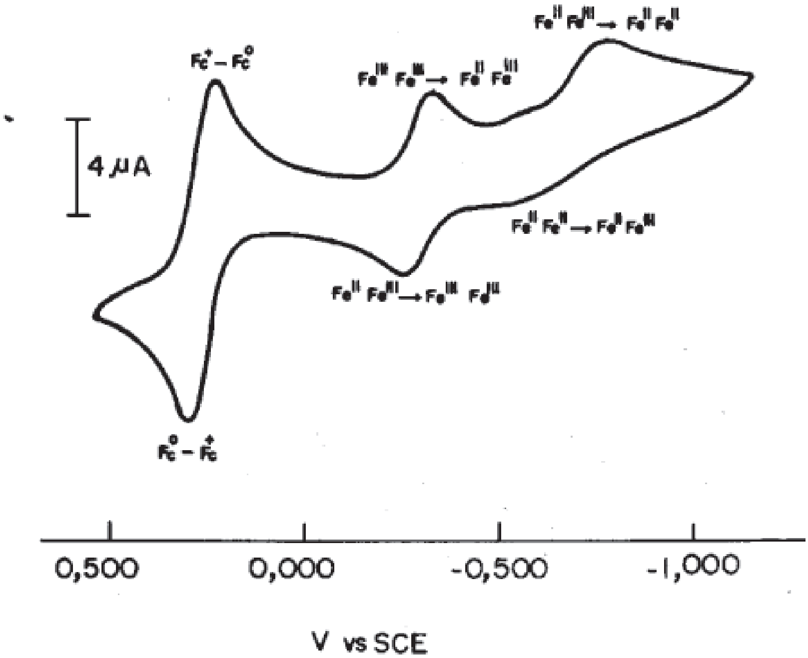


Figura 2. Voltamograma cíclico do complexo 3 em CH_3CN (0,1 M [TBA][PF_6]). Eletrodo de trabalho (platina); eletrodo auxiliar (fio de platina) e eletrodo de referência (SCE); duas varreduras sucessivas com velocidade de 200 mVs^{-1}, sob argônio e ferroceno como referência interna.

CONCLUSÕES

Um novo complexo, **Fe_2(BBPMP)(OH)(O_2P(OPh) $_2$)ClO_4. CH_3OH**, foi sintetizado e caracterizado como modelo para o cromóforo da forma púrpura das PAPs coordenadas a fosfato. Este complexo púrpuro, **3**,foi obtido a partir do complexo azul, **2**,demonstrando que nossa estratégia sintética foi adequada para a obtenção de um modelo bioinorgânico. A partir da comparação das propriedades do complexo modelo, **3**, com as PAPs e PAPs-fosfato, podemos especular que a função da forma oxidada das fosfatases ácidas púrpuras seria a de fixar fosfato, regulando os níveis fisiológicos deste oxoanion. Havendo necessidade de fosfato no organismo, um dos sítios de Fe^{III} na enzima ligada a fosfato seria reduzido por algum redutor biológico, NADH ou NADPH? Com liberação de fosfato e, consequentemente, a metaloenzima seria regenerada em sua forma ativa.

REFERÊNCIAS

1. a) Cowan, J. A.; *Inorganic Biochemistry*, VCH publ., New York, 1993. b) Doi, K.; Antanaitis, B. C.; Aisen, P.; *Structure and Bonding* **1988**, *70*, l. c) Vincent, J. B.; Oliver-Lilley, G. L.; Averill, B. A.; C*hem. Rev.* **1990**, *90*, 1447.

2. Antanaitis, B. C.; Aisen, P.; Lilienthal, H. R.; *J. Biol. Chem*. **1983**, *258*, 3166.

3. a) Laufer, R. B.; Antanaitis, B. C.; Aisen, P.; Que, L. Jr.; *J. Biol. Chem*. **1983**, *258*, 14212. b) Scarrow, R. C.; Pyrz, J. W; Que, L. Jr.; *J. Am. Chem. Soc*. **1990**, *112*, 657.

4. a) Debrunner, P. C.; Hendrich, M. P.; de Jersey, J.; Keough, D. T.; Sage, J. T.; Zerner, B.; *Biochim. Biophys. Acta* **1983**, *745*, 103. b) Antanaitis, B. C. Peisach, J.; Mins, W. B.; Aisen, P.; *J. Biol. Chem.* **1985**, *260*, 4572.

5. Averill, B. A.; Davis, J. C.; Burman, S.; Zirino, T.; Sanders-Loehr, J.; Sage, J. T.; Debrunner, P. G.; *J. Am. Chem. Soc*. **1987**, *109*, 3760.

6. Hanzlarich, S. M.; Teo, B. K.; Zirino, T.; Burman, S.; Davis, J. C.; Averill, B. A.; *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2781.

7. Gehring, S.; Fleischhauer, P.; Haase, W.; Dietrich, M.; Witzel, H.; *Biol. Chem. Hoppe-Seyler* **1990**, *371*, 786.

8. Wang, D. L.; Holz, R. C.; David, S. S.; Que, L. Jr., Stankovich, M. T.; *Biochemistry* **1991**, *30*, 8187.

9. Dietrich, M.; Münstermann, D.; Snerbann, H.; Witzel, H.; *Eur. J. Bioch*. **1991**, *199*, 105.

10. a) Suzuki, M.; Uehara, A.; Oshio, H.; Endo, K.; Yanaga, M.; Kida, S.; Saito, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1987**, *60*, 3547. b) Yan, S.; Que, L. Jr.; Taylor, L. F.; Anderson, O. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5222. c) Borovik, A. S.; Papaefthymiou, V.; Taylor, L. F.; Anderson, O. P.; Que, L. Jr.; *J. Am. Chem. Soc*. **1989**, *111*, 6183, d) Maeda, Y.; Tanigawa, Y.; Matsumoto, N.; Oshio, H.; Suzuki, M.; Takashima, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 125. e) Schepers, K.; Bremer, B.; Krebs, B.; Henkel, G.; Althaus, E.; Mosel, B.; Müller-Walmurth, W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1990**, *29*, 531.

11. a) Mashuta, M. S.; Webb, R. J.; Oberhausen, K. J.; Richardson, J. F.; Buchanan, R. M.; Hendrickson, D. N.; *J. Am. Chem. Soc*. **1989**, *111*, 2745. b) Mashuta, M. S.; Webb, R. J.; McCusker, J. K.; Schmitt, E. A.; Obserhausen, K. J.; Richardson, J. F.; Buchanan, R. M.; Hendrickson, D. N.; *J. Am. Chem. Soc*. **1992**, *114*, 3815.

12. a) Neves, A.; de Brito, M. A.; Vencato, I.; Drago, V.; Griesar, K.; Haase, W.; Mascarenhas,Y. P.; *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *214*, 5. b) Campbell, V. D.; Parsons, E. J.; Pennington, W. T.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1773. c) Krebs, B.; Schepers, K.; Bremer, B.; Henkel, G.; Althaus, E.; Müller-Warmuth, W.; Griesar, K.; Haase, W.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1907. d) Bernard, E.; Moneta, W.; Laugrier, J.; Clarden Nobat, S.; Deronzier, A.; Tuchagues, J. P.; Latourz, J. M; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 887. e) Nie, H.; Aubin, S. M. J.; Mashuta, M. S.; Wu. C. C.; Richardson, J. F.; Hendrickson, D. N., Buchanan, R. M.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2382.

13. Neves, A.; de Brito, M. A.; Drago, V.; Griesar, K.; Haase, W.; *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *237*, 131.

14. Neves, A.; de Brito, M. A.; Vencato, I.; Drago, V.; Griesar, K.; Haase, W.; *Inorg. Chem*. **1996**, *35*, 2360.

15. De Brito, M. A.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1994.

16. Nicholson, R. S.; Shain, I.; *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706.

17. Harris, D. C.; Bertolucci, M. D.; *Symmetry and Spectroscopy*, oxford University Press. Inc., 1978.

SOBRE O AUTOR



MARCOS AIRES DE BRITO

Nasceu no Sertão da Paraíba, em 1952, e mudou-se para o Sertão Cearense. Em 1975, graduou-se como Licenciado em Química pela UFC/Fortaleza. Em 1976, tornou-se professor no Departamento de Química da UFSC/Florianópolis, aposentando-se como Professor Associado IV em 2015. Tem Mestrado em Ciências/Físico-Química/UFSC (1981) e Doutorado em Química/Bioinorgânica/UFSC (1994). É autor de vários livros didáticos em Química e em Ensino de Química nas modalidades presencial e EaD.

CONSIDERANDO NOSSA SÉRIE DIDÁTICA PARA O APOIO À FORMAÇÃO DE PROFESSORES DE QUÍMICA, OS ESTUDOS SOBRE AS LIGAÇÕES QUÍMICAS (VOLUME 2) FICARAM LIMITADOS AOS COMPOSTOS DE NÃO METAIS, CUJAS LIGAÇÕES QUÍMICAS FORAM DESCRITAS PELA TEORIA DO OCTETO DE LEWIS, PELA TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA E PELA TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR PARA MOLÉCULAS SIMPLES, SENDO NECESSÁRIAS NOVAS TEORIAS PARA O ESTUDO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO, QUE ENVOLVEM OS METAIS DE TRANSIÇÃO.

SERÃO APRESENTADAS NESTE VOLUME, AS TEORIAS DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA, DO CAMPO CRISTALINO E DO ORBITAL MOLECULAR, APLICADAS AOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO, QUE ENVOLVEM OS ÍONS METÁLICOS DA SÉRIE DE TRANSIÇÃO, QUE NORMALMENTE SÃO CLASSIFICADOS COMO CLÁSSICOS E ORGANOMETÁLICOS.

OS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS SÃO ESTUDADOS DO PONTO DE VISTA DA CATÁLISE DE INTERESSE INDUSTRIAL, ENQUANTO QUE OS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CLÁSSICOS SÃO ESTUDADOS ATRAVÉS DA TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA, DO CAMPO CRISTALINO E DO ORBITAL MOLECULAR, E PARA TANTO IREMOS UTILIZAR ASPECTOS DE SIMETRIA MOLECULAR APRESENTADOS E DISCUTIDOS NO VOLUME 3 DESTA SÉRIE DE LIVROS DIDÁTICOS.

APRESENTAMOS NA PARTE 1 DESTE VOLUME DOIS APÊNDICES AO TEXTO PARA VOCÊ APROFUNDAR OS CONHECIMENTOS SOBRE AS APLICAÇÕES DA TEORIA DE GRUPO QUE INTERESSAM A QUÍMICA, E NA PARTE 2 VÁRIOS ASPECTOS SOBRE CINÉTICA QUÍMICA, SOBRE OS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ATIVAÇÃO E MECANISMOS DE REAÇÕES INORGÂNICAS, ENQUANTO QUE NA PARTE 3 SÃO ENFOCADOS ALGUNS ASPECTOS DA QUÍMICA BIOINORGÂNICA QUE INTERESSAM A MODELAGEM SINTÉTICA EM QUÍMICA COM INTERESSES BIOLÓGICOS QUANTO AO SITIO ATIVO DE METALOENZIMAS EM INTERAÇÕES COM SUBSTRATOS E SEUS POSSÍVEIS MECANISMOS.

Atena Editora
Ano 2023

CONSIDERANDO NOSSA SÉRIE DIDÁTICA PARA O APOIO À FORMAÇÃO DE PROFESSORES DE QUÍMICA, OS ESTUDOS SOBRE AS LIGAÇÕES QUÍMICAS (VOLUME 2) FICARAM LIMITADOS AOS COMPOSTOS DE NÃO METAIS, CUJAS LIGAÇÕES QUÍMICAS FORAM DESCRITAS PELA TEORIA DO OCTETO DE LEWIS, PELA TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA E PELA TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR PARA MOLÉCULAS SIMPLES, SENDO NECESSÁRIAS NOVAS TEORIAS PARA O ESTUDO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO, QUE ENVOLVEM OS METAIS DE TRANSIÇÃO.

SERÃO APRESENTADAS NESTE VOLUME, AS TEORIAS DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA, DO CAMPO CRISTALINO E DO ORBITAL MOLECULAR, APLICADAS AOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO, QUE ENVOLVEM OS ÍONS METÁLICOS DA SÉRIE DE TRANSIÇÃO, QUE NORMALMENTE SÃO CLASSIFICADOS COMO CLÁSSICOS E ORGANOMETÁLICOS.

OS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS SÃO ESTUDADOS DO PONTO DE VISTA DA CATÁLISE DE INTERESSE INDUSTRIAL, ENQUANTO QUE OS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CLÁSSICOS SÃO ESTUDADOS ATRAVÉS DA TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA, DO CAMPO CRISTALINO E DO ORBITAL MOLECULAR, E PARA TANTO IREMOS UTILIZAR ASPECTOS DE SIMETRIA MOLECULAR APRESENTADOS E DISCUTIDOS NO VOLUME 3 DESTA SÉRIE DE LIVROS DIDÁTICOS.

APRESENTAMOS NA PARTE 1 DESTE VOLUME DOIS APÊNDICES AO TEXTO PARA VOCÊ APROFUNDAR OS CONHECIMENTOS SOBRE AS APLICAÇÕES DA TEORIA DE GRUPO QUE INTERESSAM A QUÍMICA, E NA PARTE 2 VÁRIOS ASPECTOS SOBRE CINÉTICA QUÍMICA, SOBRE OS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ATIVAÇÃO E MECANISMOS DE REAÇÕES INORGÂNICAS, ENQUANTO QUE NA PARTE 3 SÃO ENFOCADOS ALGUNS ASPECTOS DA QUÍMICA BIOINORGÂNICA QUE INTERESSAM A MODELAGEM SINTÉTICA EM QUÍMICA COM INTERESSES BIOLÓGICOS QUANTO AO SITIO ATIVO DE METALOENZIMAS EM INTERAÇÕES COM SUBSTRATOS E SEUS POSSÍVEIS MECANISMOS.

Atena
Editora
Ano 2023